

Schichten aus Kohlenstoff-Nanomaterialien auf asymmetrisch porösen, keramischen Trägern und deren Erprobung für Anwendungen in Membrantechnik und Katalyse

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Ilmenau

von Dipl.-Ing. Adrian Simon

1. Gutachter: apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Uwe Ritter
2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Edda Rädlein
3. Gutachter: Dr. rer. nat. Ingolf Voigt

Tag der Einreichung: 18.05.2016

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 01.12.2016

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2016000634

*„Lebenskunst ist, Problemen nicht auszuweichen,
sondern daran zu wachsen.“*

(Anaximander - griechischer Philosoph)

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die maßgeschneiderte Synthese von Kohlenstoff-Nanofilamenten auf asymmetrisch porösen, keramischen Trägern für potentielle Anwendungen in der Membrantechnik und Katalyse und deren Charakterisierung.

Die für die Synthese erforderlichen Katalysatorpartikel (Palladium und Eisen) werden anhand nasschemischer Präparationsmethoden überwiegend auf der Innenseite der rohrförmigen Träger aufgebracht. Dem sich anschließenden Trocknungsschritt folgt die Synthese von Kohlenstoff-Nanofilamenten anhand des Verfahrens der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD-Verfahren). Eine gezielte Variation von Prozessgrößen (bspw. Synthesetemperatur, Kohlenstoffquelle, Katalysatormaterial, Haltezeit und Katalysatorkonzentration) führt zu einer Strukturvarianz der Röhren mit unterschiedlichen Eigenschaften. Die erhaltenen Kohlenstoffprodukte werden anhand elektronenmikroskopischer, spektroskopischer und thermischer Analysemethoden charakterisiert. Ergänzend wurde in dem apparativen Aufbau der CVD-Anlage eine *inline*-Analytik implementiert, die die Charakterisierung des Katalysatorverhaltens während der Wachstumsphase erlaubt.

Die auf dem Träger abgeschiedenen Schichten aus Kohlenstoff-Nanomaterialien wurden einerseits in Hinblick auf ihre gastrennenden Eigenschaften und andererseits hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften anhand einer Modellreaktion untersucht. Insbesondere mit Stickstoff dotierte Röhren zeigen adsorptionsselektive Eigenschaften für Kohlenwasserstoffe (Propan, Propen). Die katalytische Reaktion der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol (ODEB) konnte erfolgreich anhand der sich auf dem Träger befindlichen Kohlenstoff-Nanofilamenten nachgewiesen werden.

Sowohl die elementaren Untersuchungen zu gastrennenden Eigenschaften der Kohlenstoff-Nanofilamente als auch deren Erprobung für katalytische Reaktionen bilden die Grundlage für weitere Entwicklungsmöglichkeiten in Bezug auf katalytisch arbeitende Membranreaktoren.

Abstract

The work deals with the tailor-made synthesis of carbon nanofilaments prepared on asymmetric porous, ceramic substrates for potential applications in membrane technology and catalysis and their characterization.

For the synthesis of carbon filaments, a catalyst is necessary. The catalyst particles (palladium or iron) were applied at the inner or outer side of the ceramic tube channel substrates by wet chemical methods. Afterwards, the growth of carbon filaments was realized with chemical vapor deposition (CVD). A defined variation of process parameters (e.g. synthesis temperature, carbon source, chemical composition of catalyst, dwell time and catalyst concentration) results in a structural variability of the tubes with different properties. The obtained carbon products were characterized by electron microscopy, spectroscopy and thermal analysis. Furthermore, the CVD-furnace was equipped with an *inline*-analysis system for catalyst characterization during the growth stage.

Carbon layers of carbon nanofibers (CNFs) and carbon nanotubes (CNTs) were investigated related to their gas separation properties and their catalytic activity on the basis of a model reaction. Particularly, nitrogen-doped carbon nanotubes exhibit adsorption selective separation behavior for hydrocarbons (propane, propene).

The catalytic reaction for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene (ODEB) was successfully demonstrated on carbon nanofibers and carbon nanotubes placed on the inner side of the ceramic tube channel substrate.

Based on these results, elementary investigations regarding gas separation and their testing for catalytic reactions, further developments in terms of catalytically operating membrane reactors were established.

Danksagung

Ich möchte mich herzlichst bei Herrn apl. Prof. Dr. Uwe Ritter vom Institut für Chemie und Biotechnik der Technischen Universität Ilmenau für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit bedanken. Insbesondere danke ich ihm für seine stete Diskussionsbereitschaft und Unterstützung bei der Synthese von CNTs anhand der Floating-Catalyst-Methode.

Für die Durchführung der Arbeit und der wissenschaftlichen Betreuung danke ich insbesondere den Herren Dr. Ingolf Voigt und Dr.-Ing. Hannes Richter vom Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme am Standort Hermsdorf. Weiterer Dank gilt meinem Gruppenleiter Herrn Dr.-Ing. Norman Reger-Wagner der Gruppe „Kohlenstoffbasierte Membranen“ für wertvolle Hinweise, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Frau Prof. Dr.-Ing. Edda Rädlein vom Institut für Werkstofftechnik der Technischen Universität Ilmenau danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Frau Janine Hercher gilt besonderer Dank für die intensive Unterstützung bei zahlreichen Synthesen von Kohlenstoff-Nanostrukturen sowie bei den ramanspektroskopischen Untersuchungen und ihre Hilfe bei der Auswertung der Spektren. Darüber hinaus bedanke ich mich für die Hilfe bei der Auswertung der FEREM Aufnahmen. Ebenfalls gedankt sei Frau Dr. Isabel Kinski für wertvolle Diskussionen in Bezug auf ramanspektroskopische Fragestellungen.

Weiterer Dank gilt Frau Stephanie Kaiser für ihre Hilfe bei präparativen Arbeiten und den Randwinkelmessungen.

Frau Dipl.-Chem. Petra Puhlfürß danke ich für die Beschichtung der porösen keramischen Träger.

Für die Unterstützung bei der Membrancharakterisierung sei recht herzlich Herrn Dipl.-Ing. (FH) Steffen Wöhner gedankt.

Weiterer Dank gilt der analytischen Abteilung des Instituts, insbesondere Herrn Dipl.-Phys. Jochen Mürbe für röntgenographische und thermische Untersuchungen und Herrn Dipl.-Phys. Detlef Rohländer für die Vielzahl an elektronenmikroskopischen Analysen der synthetisierten Kohlenstoffprodukte.

Den Herren Dr. sc. (ETH Zürich) Jörg Richter und Dr. Benjamin Jäger danke ich für die Diskussionsbereitschaft hinsichtlich der Infrarotspektroskopie und katalytischen Fragestellungen.

Herrn Torsten Martin und Herrn M. Sc. Matthias Bernhardt gilt mein Dank für deren Unterstützung und Kreativität bei der Bewältigung apparativer Aufgabenstellungen.

Für die Durchführung der TEM und EDX Analysen und die Diskussionsbereitschaft danke ich Herrn Dr.-Ing. Martin Seyring vom Otto-Schott-Institut für Materialforschung der Friedrich-Schiller-Universität Jena. Herrn Dr. Uwe Mühle vom Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme – Institutsteil Materialdiagnostik sei ebenfalls für TEM und EDX Untersuchungen gedankt.

Herrn Dipl.-Chem. Jan Schönherr vom Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena möchte ich meinen Dank aussprechen für die Untersuchungen zur oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol an den hergestellten Trägern.

Ebenso danke ich Herrn M. Sc. Thomas Stelzig und Herrn Robert Diener, die im Rahmen einer Qualifizierungsarbeit und eines Praktikums zum Fortschritt des Themas der Arbeit beigetragen haben.

Weiterer Dank gilt Frau Dipl.-Ing. Heidi Dohndorf, Herrn Dipl.-Ing. Steffen Lauenroth und Herrn Dr. sc. (ETH Zürich) Jörg Richter für das Korrekturlesen der Arbeit.

An dieser Stelle sei meinen Kollegen Dipl.-Chem. Marc Villwock und Dipl.-Chem. Yvonne Jüttke für die stetige Diskussionsbereitschaft und angenehme Arbeitsatmosphäre gedankt.

Besonderer Dank gilt außerdem allen nicht namentlich erwähnten Kolleginnen und Kollegen für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die motivierenden Gespräche.

Meiner langjährigen Lebensgefährtin Nadja Kreller und meiner Familie möchte ich herzlichst für die Unterstützung, Geduld und das mir entgegen gebrachte Verständnis während der Promotionsphase danken.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	vii
Abstract	viii
Danksagung	ix
Inhaltsverzeichnis	xi
Abkürzungsverzeichnis	xiv
Symbolverzeichnis	xvi
1. Einleitung und Zielstellung	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Zielstellung der Arbeit.....	3
2. Grundlagen und Literaturüberblick	4
2.1 Kohlenstoff - Ein vielgestaltiges Element.....	4
2.1.1 Kohlenstoff-Nanofilamente.....	5
2.1.2 Strukturelle Beschreibung von CNTs und CNFs	8
2.1.3 Ausgewählte Eigenschaften von CNTs und CNFs	10
2.1.4 Wachstumsmechanismus von Kohlenstoff-Nanofilamenten	13
2.2 Herstellungsverfahren von CNTs und CNFs und Reinigungsmethoden.....	16
2.2.1 Lichtbogenverfahren	16
2.2.2 Laserablation (Laserverdampfung)	17
2.2.3 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD-Verfahren)	17
2.2.4 Reinigung von CNTs bzw. CNFs.....	20
2.3 Anwendungen von CNTs und CNFs in Membrantechnik und Katalyse	21
2.3.1 Membranbegriff und Anwendung	21
2.3.2 CNT-basierte Membranen.....	23
2.3.3 CNTs und CNFs in der Katalyse.....	25
3. Experimenteller Teil	27
3.1 Aufbau der Trägermaterialien	27
3.2 Untersuchungen zur chemischen Stabilität der Träger.....	28
3.3 Belegung poröser keramischer Träger mit Katalysatorpartikeln	29
3.3.1 Belegung der Trägerinnenseite mit Palladiumpartikeln.....	29
3.3.2 Belegung der Trägerinnen- und außenseite mit Eisenpartikeln	31
3.3.3 Floating-Catalyst-Methode.....	34
3.4 Beschreibung der CVD-Anlage, FTIR-Peripherie und Auswertungsmethodik.....	35

3.4.1 Aufbau der CVD-Anlage und Messtechnik	35
3.4.2 Prinzipielle Versuchsdurchführung	37
3.4.3 FTIR-Prozessanalytik	38
3.4.4 Berechnung einer katalysatorspezifischen Größe	42
3.4.5 Fehlerabschätzung der CVD-Anlage, Peripherie und Analytik	42
4. Beschreibung der Untersuchungsmethoden	44
4.1 Topologische Untersuchungsmethoden	44
4.1.1 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FEREM, EDX)	44
4.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, HRTEM)	44
4.1.3 Oberflächenbestimmung	45
4.2 Strukturaufklärende Analysemethoden	45
4.2.1 Konfokale Ramanmikroskopie	45
4.2.2 (Pulver-)Röntgendiffraktometrie (PXRD, XRD)	46
4.3 Prozessanalytik - FTIR	46
4.4 Thermische Analyseverfahren	47
4.5 Anwendungsbezogene Charakterisierungsmethoden	48
4.5.1 Permporosimetrie	48
4.5.2 Messung von Einzelgaspermeanzen	48
4.5.3 Untersuchung katalytischer Eigenschaften - ODEB	50
5. Ergebnisse und Diskussion	52
5.1 Charakterisierung der verwendeten Trägermaterialien	52
5.1.1 Oberflächenstruktur der Träger	52
5.1.2 Chemische Stabilität der verwendeten Träger	53
5.2 Einflüsse auf das Wachstum von KNFs im System Pd/ γ -Al ₂ O ₃	54
5.2.1 Einfluss des verwendeten Lösemittels auf die Katalysatorabscheidung	55
5.2.2 Einfluss unterschiedlicher Katalysatorvorbehandlungen	59
5.2.3 Einfluss der Synthesetemperatur und CH ₄ als Kohlenstoffquelle	65
5.2.4 Einfluss der Wachstumszeit	77
5.2.5 Einfluss der Katalysatorkonzentration	79
5.2.6 Reproduzierbarkeit der Synthese	82
5.3 Einflüsse auf das Wachstum von KNFs im System Pd/ ZrO ₂	84
5.4 Lokalisierung und Charakterisierung der Katalysatorpartikel	97
5.4.1 Palladiumpartikel auf dem γ -Al ₂ O ₃ -Träger	97

5.4.2 Palladiumpartikel auf dem ZrO_2 -Träger	100
5.4.3 Schlussfolgernde Bemerkungen	102
5.5 Einflüsse auf das Wachstum von Nanoröhren im System $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	104
5.5.1 Dip-Coating Verfahren.....	104
5.5.2 Sol-Gel Verfahren	113
5.5.3 Bindergestützte Präparation	114
5.5.4 Floating-Catalyst-Methode.....	120
5.6 Erprobung verschiedener Anwendungen	124
5.6.1 Untersuchung der Trenneigenschaften der KNF-Schichten.....	124
5.6.2 Katalyse – ODEB	137
6. Zusammenfassung und Ausblick	143
7. Literaturverzeichnis.....	148
8. Anhang	169
8.1 Verwendete Methoden zur quantitativen Gasanalytik (FTIR)	169
8.2 Experimente ohne Katalysator	174
8.3 Röntgendiffraktogramme	176
8.4 TEM Auswertealgorithmus	177
8.5 Thermische Analysen	179
Abbildungsverzeichnis	180
Tabellenverzeichnis	190

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AB	Außenbeschichtung
BPnR	Bypass nach Reaktion
BPvR	Bypass vor Reaktion
BS-MWCNF	Bambusartige mehrwandige Carbon Nanofiber
BS-MWCNT	Bambusartige mehrwandige Carbon Nanotube
CCD	Charge-coupled Device
CNF	Kohlenstoff-Nanofaser, Carbon Nanofiber
CNT	Kohlenstoff-Nanoröhre, Carbon Nanotube
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
DF	Defektfluss
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DSC	Differenz-Scanning-Calorimetry
DTGS	Deuteriertes Triglycinsulfat
DWCNT	Zweiwandige Kohlenstoff-Nanoröhre (Double-walled Carbon Nanotube)
EB	Ethylbenzol
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
FEREM	Feldemissionsgestützte Rasterelektronenmikroskopie
FFT	Fast Fourier Transformation
FIB	Focused Ion Beam
fl	Flüssiger Aggregatzustand
FTIR	Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie
FWHM	Full Width at Half Maximum (Halbwertsbreite)
g	Gasförmiger Aggregatzustand
HFCVD	Hot filament CVD
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
IB	Innenbeschichtung
ICDD	The International Centre for Diffraction Data
i. D.	Innerer Durchmesser
IR	Infrarotspektroskopie
Isoprop.	Isopropanol
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry

KNF	Kohlenstoff-Nanofilament
l	Länge
LDM	Lösungsdiffusionsmembran
1M-2P	1-Methoxy-2-Propanol
MFC	Massendurchflussregler
MMM	Mixed-Matrix-Membran
MWCNT	Mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhre (Multi-walled Carbon Nanotube)
NWG	Nachweisgrenze
ODEB	Oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol
OLC	Onion like Carbon
PDMS	Polydimethylsiloxan
PECVD	Plasmagestützte CVD
PVA	Polyvinylalkohol
PXRD	Pulverröntgendiffraktometrie
R ² -Wert	Goodness of Fit – Güteparameter zur Anpassung von Spektren. Je kleiner der Wert, desto besser ist die Anpassung
RBM	Radial Breathing Mode (Atmungsmoden)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RNA	Ribonukleinsäure
RT	Raumtemperatur
SEM	Scanning Electron Microscope (engl. für REM)
STEM	Scanning Transmission Electron Microscope (engl. für TEM)
ST	Styrol
STA	Simultane Thermoanalyse
SWCNT	Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhre (Single-walled Carbon Nanotube)
TG-DTA	Thermogravimetrie-Differenz-Thermoanalyse
TGP	Trockengaspermeanz
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turnover-Frequenz
VACNT	Vertikal ausgerichtete CNT (Vertically Aligned Carbon Nanotube)
VLS-Modell	Vapor-Liquid-Solid-Modell
VSS-Modell	Vapor-Solid-Solid-Modell
XRD	Röntgendiffraktometrie

Symbolverzeichnis

Allgemein verwendete Symbole und häufig genutzte Einheiten

Symbol	Einheit	Erklärung
m_{roh}	g	Masse des Trägers nach Trocknung im Trockenschrank
m_{kalz}	g	Masse des Trägers nach Kalzinierung
$m_{Fe_2O_3}$	g	Masse an Fe_2O_3
c_{Fe}	$\mu\text{mol}/\text{cm}^2$	Konzentration an Fe pro Fläche
c_{Pd}	$\mu\text{mol}/\text{cm}^2$	Konzentration an Pd pro Fläche
Δc	mol	Konzentrationsdifferenz
d_{av}	nm	Arithmetischer Röhrendurchmesser
p	mbar	Druck
Δp	mbar	Druckdifferenz
V_m	l/mol	Molares Volumen eines idealen Gases (22,4 l/mol)
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
\emptyset	-	Durchschnittswert
t_{BZ}	min	Beschichtungszeit
R	$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	Universelle Gaskonstante (8,314510 J/(mol·K))
λ	nm	Wellenlänge

Verwendete Symbole und häufig genutzte Einheiten zur Strukturbeschreibung von KNFs

Symbol	Einheit	Erklärung
a	nm	Gitterparameter in CNT-Struktur
a_{c-c}	nm	Bindungslänge zwischen C-C
\vec{a}_1	-	Basisvektor 1 von Graphit im Ortsraum
\vec{a}_2	-	Basisvektor 2 von Graphit im Ortsraum
\vec{c}_h	-	Chiralitätsvektor
\vec{b}_1	-	Basisvektor 1 von Graphit im reziproken Raum
\vec{b}_2	-	Basisvektor 2 von Graphit im reziproken Raum

n	-	ganzzahlige natürliche Zahl
m	-	ganzzahlige natürliche Zahl
t_1	-	ganze Zahl
t_2	-	ganze Zahl
d	-	Größter gemeinsamer Teiler von n , m
d_R	-	Größter gemeinsamer Teiler von $(2m + n)$ und $(2n + m)$
d_t	nm	Röhrendurchmesser
d_{hkl}	nm	Netzebenenabstand
g	1/nm	Reziproker Netzebenenabstand
$\overrightarrow{T_V}$		Translationsvektor
θ	°	Chiralitätswinkel
ζ	°	Eingeschlossener Winkel zwischen Netzebene und Röhrenachse
N	-	Natürliche Zahlen
N_H	-	Anzahl Hexagone
L_a	nm	Kristallitgröße

Verwendete Symbole und häufig genutzte Einheiten bei Auswertung der FTIR-Daten

Symbol	Einheit	Erklärung
$\phi_{C_xH_y, mess}$	%	Anteil der C_xH_y -Spezies im Gasgemisch bei einem Küvettendruck $p_{Küvette}$
$\phi_{C_xH_y, korr}$	%	Druckkorrigierter Anteil der C_xH_y Spezies im Gasgemisch
$\phi_{C_xH_y, korr, Eintritt}$	%	Anteil der C_xH_y Spezies im Gasgemisch, druckkorrigiert und dem Eintrittsspektrum entnommen
$n_{C_xH_y, 0}$	mmol	Integrale Stoffmenge an C_xH_y die dem Prozess über die Zeit zugegeben wird
$\overline{n_{C_xH_y, i}}$	mmol	Integrale Stoffmenge an C_xH_y die während des Prozesses nicht umgesetzt wird
$\overline{\phi_{C_xH_y, i}}$	%	Nichtverbrauchter Anteil an C_xH_y zum Zeitpunkt i (druck- und raumanteilkorrigiert)

$\overline{\phi_{C_xH_y, ges}}$	%	Integraler nichtverbraucher Anteil an C_xH_y
$\phi_{C_xH_y, ges}$	%	Integraler verbrauchter Anteil an C_xH_y
$\overline{n_{C_xH_y}}$	mmol	Integrale Stoffmenge an nicht umgesetztem C_xH_y
$p_{K\ddot{u}vette}$	mbar	Küvettendruck zum Messzeitpunkt i
p_{Cal}	mbar	Kalibrierdruck der entsprechenden im FTIR hinterlegten Auswertemethode
$\dot{V}_{C_xH_y, i}$	ml/min	Ermittelter Volumenstrom detektierter C_xH_y Spezies zum Zeitpunkt i
$\dot{V}_{N, ges}$	ml _n /min	Gesamtvolumenstrom unter Normbedingungen (273,15 K, 1013,25 mbar)
\dot{V}_{N, C_xH_y}	ml _n /min	Volumenstrom an C_xH_y unter Normbedingungen (273,15 K, 1013,25 mbar)
\dot{V}_{N, N_2}	ml _n /min	Volumenstrom von N_2 unter Normbedingungen (273,15 K, 1013,25 mbar)
\dot{V}_{N, H_2}	ml _n /min	Volumenstrom von H_2 unter Normbedingungen (273,15 K, 1013,25 mbar)
$t_{Prozess}$	min	Exakte Prozessdauer bei Aufschaltung von C_xH_y
$X_{C_xH_y}$	%	Umsatz an C_xH_y
$t_{Integral}$	min	Zeitraum, der bei der Integration und damit zur Ermittlung der verbleibenden C_xH_y Menge verwendet wird
$m_{C_xH_y, Verbrauch}$	mg	Masse der während des Prozesses verbrauchten C_xH_y Spezies
$n_{C_xH_y, Verbrauch}$	mol	Stoffmenge der während des Prozesses verbrauchten C_xH_y Spezies
$M_{C_xH_y}$	g/mol	Molare Masse C_xH_y
M_C	g/mol	Molare Masse C
S_C	%	Selektivität C
$S_{CNT/CNF}$	%	Selektivität CNTs bzw. CNFs
Y_C	%	Ausbeute an C
$Y_{CNT/CNF}$	%	Ausbeute an CNTs bzw. CNFs

$m_{C,0}$	mg	Theoretisch entstehende Masse C aus umgesetzter Menge Edukt
m_t	mg	Theoretische Masse an C die bei vollständiger Umsetzung des Eduktes entsteht
$m_{C_xH_y}$	mg	Masse an C_xH_y
m_C	mg	Ausgewogene Masse C
P_{Kat}	s ⁻¹	Katalysatorleistung
n_{Kat}	mol	Auf der Trägerinnenseite befindliche Stoffmenge Pd

Verwendete Symbole und häufig genutzte Einheiten bei der Membrancharakterisierung

Symbol	Einheit	Erklärung
Q_P	ml/min	Gasfluss
V_P	ml	Permeatvolumen
J_u	m ³ /(m ² hbar)	Permeanz einer Komponente u
A_M	m ²	Membranfläche
$S_{u/v}$	-	Ideale Permselektivität zwischen den Komponenten u und v

Verwendete Symbole und häufig genutzte Einheiten bei der Katalyse

Symbol	Einheit	Erklärung
p_{EB}	Pa	Dampfdruck Ethylbenzol
$T_{Sätt}$	°C	Temperatur Thermostat
\dot{V}_{EB}	l _n /h	Mit EB beladener Volumenstrom unter Normbedingungen (273,15 K, 1013,25 mbar)
\dot{V}_{N_2}	l _n /h	Volumenstrom an Stickstoff unter Normbedingungen (273,15 K, 1013,25 mbar)
p_{System}	bar	Systemdruck
X_{EB}	%	Umsatz an Ethylbenzol
Y_{ST}	%	Ausbeute an Styrol

S_{ST}	%	Selektivität zu Styrol
X	-	Konstante
Y	-	Konstante
Z	-	Konstante

1. Einleitung und Zielstellung

1.1 Einleitung

Dem Gebiet der Nanotechnologie wird in der heutigen Zeit eine immer größere Bedeutung zugeschrieben. In einer Studie des Bundes für Umwelt und Naturschutz Deutschland aus dem Jahr 2008 wird aufgezeigt, dass Nanopartikel bereits in lebensnahen Bereichen eingesetzt werden. Dazu zählen Kosmetikartikel, Verpackungsmaterial, Lebensmittel, Medizinprodukte, Haushaltsutensilien und Textilien. Konkrete Anwendung findet z.B. nanoskaliges Siliziumdioxid in Lebensmitteln, wodurch das Rieselverhalten pulverförmiger Stoffe verbessert wird, während die Beigabe von Nano-Zinkoxid für Mineralzubereitungen Verwendung findet [1]. Nanomaterialien besitzen außergewöhnliche Eigenschaften und eröffnen eine Vielzahl an Einsatzmöglichkeiten zur Optimierung bestehender oder Entwicklung neuer Applikationen. Außergewöhnlich vielseitig sind die auf Kohlenstoff basierenden Materialien. Speziell Carbon Nanotubes (CNTs, Kohlenstoff-Nanoröhren) und Carbon Nanofibers (CNFs, Kohlenstoff-Nanofasern) besitzen faszinierende Eigenschaften, wie hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit mit gleichzeitig hoher mechanischer Festigkeit und geringer Dichte, wodurch sie sehr große Aufmerksamkeit erlangten. Es genügen bereits 0,005 Ma.-% ausgerichtete mehrwandige CNTs, um Epoxiden eine elektrische Leitfähigkeit zu verleihen [2]. Aufgrund ihrer elektrischen Eigenschaften sind sie interessant für den Einsatz in der Mikroelektronik [3], für Metall-Luft Batterien [4], für die Wasserstofferzeugung durch Elektrolyse von Wasser [5] oder für den Einsatz als Elektrodenmaterial [6, 7]. CNFs finden Anwendung als Elektrodenmaterial in Brennstoffzellen [8] oder können als Sensor [9] dienen. TANG ET AL. [10] berichten über den Einsatz als integrierte Gasdiffusions- und Katalysatorschichten für Anwendungen in Polymerelektrolytbrennstoffzellen.

Für die Ausschöpfung des vollen Potentials dieser Materialien ist ein grundlegendes Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erforderlich mit dem Ziel, darauf aufbauend anwendungsbezogene maßgeschneiderte Lösungen zu entwickeln. Besonders motivierend ist die hohe spezifische Oberfläche dieser Materialien, wodurch sie äußerst attraktiv für Applikationen in Bereichen der Katalyse und Membrantechnik sind. Die hohe Stabilität von CNTs und CNFs prädestiniert sie für den Einsatz als Katalysatorträger [11–14]. Sie können jedoch auch selbst als Katalysator fungieren. XI [15] beschreibt dabei die oxidative Dehydrierung von C4-Kohlenwasserstoffe an CNTs.

Auf dem Forschungsgebiet der Trenntechnik bieten sich interessante Anwendungsmöglichkeiten für CNTs. Diese können zur Erhöhung der chromatographischen

Trennung kleiner Moleküle in monolithische Säulen eingebracht werden [16]. Es konnte gezeigt werden, dass die CNTs das Trennergebnis in Hinblick auf Retention und Effizienz positiv beeinflussen. Weiterführend betteten VATANPOUR ET AL. [17] mehrwandige CNTs in Polyethersulfon ein und testeten diese Nanokomposite erfolgreich als Nanofiltrationsmembran. DAS ET AL. [18] diskutieren in ihrem Übersichtsartikel sehr detailliert potentielle Anwendungsmöglichkeiten von CNTs in der Wasseraufbereitung. Sie postulieren, dass ein nahezu reibungsfreier Transport von Wassermolekülen durch das Röhreninnere der hydrophoben CNTs möglich ist. Das würde zu einer deutlichen Einsparung von Energie führen, da als Triebkraft nur geringe Druckdifferenzen erforderlich wären [18]. Neben dem Gebiet der Nanofiltration und Wasseraufbereitung sind Membrananwendungen in der Gastrennung [19–21] und der Einsatz als Adsorbentien [22] von großem Interesse.

Die Vielzahl der Publikationen verdeutlicht das große Interesse an diesen Nanomaterialien und offenbart eine hohe wissenschaftliche Brisanz, die ein immer weiteres Vordringen in anwendungsnahe Produkte nach sich zieht. Es zeigt sich, dass CNTs bzw. CNFs oftmals als Pulvermaterial weiter verarbeitet oder als Nanokomposite Anwendung finden. Eine interessante Alternative und neuer wissenschaftlicher Ansatz ist die Kombination der Kohlenstoff-Nanomaterialien mit einem porösen keramischen Träger.

Keramiken zeichnen sich durch eine hohe mechanische Festigkeit, hohe chemische Resistenz und hohe thermische Stabilität aus. Das Aufbringen von CNTs bzw. CNFs auf graduiert poröse keramische Träger vereint eine hohe mechanische Stabilität mit einstellbaren Porengrößen zur individuellen Anpassung an verschiedenste Trennaufgaben. Ferner bieten diese Materialien die Möglichkeit einer spezifischen Gestaltung der Oberflächeneigenschaften, wodurch sie eine an die Trennaufgabe maßgeschneiderte Lösung bieten. Im Gegensatz zu einer flächigen Geometrie besitzen Rohre eine im Modul volumenspezifisch höhere Oberfläche, so dass sie in der Membrantechnik bevorzugt werden. Da CNTs bzw. CNFs bei katalytischen Reaktionen als Katalysator fungieren können, eröffnet sich mit der Kombination von Trennfähigkeit und katalytischer Aktivität ein interessanter Weg zur Entwicklung von Membranreaktoren.

1.2 Zielstellung der Arbeit

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der grundlegenden Prozessparameter für eine stabile, reproduzierbare und maßgeschneiderte auf dem CVD-Verfahren (engl. chemical vapor deposition) basierende Synthese von CNTs und CNFs auf porösen keramischen Trägern. Dabei war der Schichtaufbau des Trägers von elementarer Bedeutung, der sowohl auf der Innenseite des Substrates als auch auf dessen Außenseite aufgebracht wurde. Die für die CNT/ CNF Synthese erforderlichen Katalysatorpartikel wurden auf die letzte Schicht des Trägers mit der kleinsten Porengröße appliziert. Aufgrund der chemischen Variabilität dieser Schicht waren unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen dieser und den darauf liegenden Katalysatorpartikeln zu erwarten.

Um Erkenntnisse über den Wachstumsprozess der CNTs und CNFs zu erlangen, wurde die CVD-Anlage mit einer *inline*-Analytik ausgestattet. Aus Literaturstudien war bekannt, dass sich in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysatormaterial unterschiedliche Kohlenstoff-Nanostrukturen synthetisieren lassen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Palladium und Eisen als Katalysatormaterialien verwendet. Die erhaltenen Kohlenstoffprodukte wurden anhand spektroskopischer, elektronenmikroskopischer und thermischer Verfahren analysiert.

Ein zweites Ziel der Arbeit bestand in der Erprobung der mit CNTs bzw. CNFs belegten porösen keramischen Träger in der Gastrennung und der katalytisch ablaufenden oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol. Aus der Literatur war bisher eine derartige Kombination aus CNTs/ CNFs und porösem keramischen Träger weder für Membrananwendungen noch für katalytische Anwendungen bekannt.

2. Grundlagen und Literaturüberblick

2.1 Kohlenstoff - Ein vielgestaltiges Element

Kohlenstoff ist nicht nur wichtig als Grundbaustein für Industrie und Technik, sondern nimmt in Bezug auf die Menschheit und der Natur eine Schlüsselstellung ein. Ohne Kohlenstoffverbindungen gäbe es kein Leben auf der Erde. Kohlenstoff besitzt die Fähigkeit, einerseits Doppel- und Dreifachbindungen unter Einbeziehung der π -Orbitale zu bilden und andererseits Ringe und Ketten mit anderen Elementen und sich selbst zu formen [23]. Diese Komplexität drückt sich besonders in der Präsenz als Grundbaustein in Desoxyribonukleinsäuren (DNA) und Ribonukleinsäuren (RNA) aus, wo genetische Informationen anhand einer sequentiellen Abfolge von Proteinbausteinen gespeichert werden. Auf elementarer Betrachtungsebene zeichnet sich Kohlenstoff durch die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$ aus und kann in Abhängigkeit von äußeren Einflüssen, überwiegend durch Druck und Temperatur, allotrope Kristallstrukturen aufweisen. Die bekanntesten sind Graphit, Diamant und Ruß (Carbon Black).

Der Graphit tritt in einer Schichtstruktur auf und wird durch sp^2 -hybridisierte kovalent gebundene Kohlenstoffatome gekennzeichnet. Der Kohlenstoff bildet somit nicht nur σ -Bindungen aus, sondern parallel zur σ -Bindungsachse noch ein π -Bindungssystem, woraus sich eine planare Anordnung mit delokalisierten Elektronen ergibt. Die in der hexagonalen Struktur auftretende Stapelfolge ABAB verfügt über einen Schichtabstand von 0,6708 nm (c-Richtung) und über eine Bindungslänge zwischen den Kohlenstoffatomen innerhalb einer Schicht von 0,1421 nm [24]. Der ideale Netzebenenabstand beträgt 0,3354 nm [25]. Darüber hinaus existiert eine rhomboedrische, jedoch im Vergleich zur hexagonalen Struktur thermodynamisch instabile, Modifikation des Graphits mit der Stapelfolge ABCABC. Die Eigenschaften des Graphits sind anisotrop, wodurch die sehr gute elektrische Leitfähigkeit nur innerhalb der Graphitebene gegeben ist. Senkrecht dazu herrschen schwache Van-der-Waals Bindungen vor. Eine tetraedrische Anordnung von Kohlenstoffatomen, verknüpft mit einer kubischen Kristallstruktur, findet sich im Diamant wieder. Die sp^3 -hybridisierte Anordnung der Kohlenstoffatome weist einen Bindungswinkel von $109,5^\circ$ auf und besitzt eine C-C Bindungslänge von 0,154 nm [26]. Die sp^3 -Hybridisierung ist maßgeblich für die im Diamant vorkommende sehr hohe Bindungsstärke und für die extreme Härte verantwortlich. Ferner existiert noch eine hexagonale Form des Diamants, der Lonsdaleit.

Weitere auf der Nanoskala liegende Allotrope des Kohlenstoffs sind Nanohorns [27–30], zwiebelartige Kohlenstoffe (engl. Onion like Carbon, OLC) [31, 32], Nanodiamanten [33, 34],

Nanobuds (Kombination aus Kohlenstoff-Nanoröhre und Fulleren) [35, 36], Nanotorus [37, 38] und Nanoflowers bzw. Nanomushrooms [39]. Einige ausgewählte kohlenstoffbasierte Nanomaterialien sind in nachstehender Abbildung dargestellt.

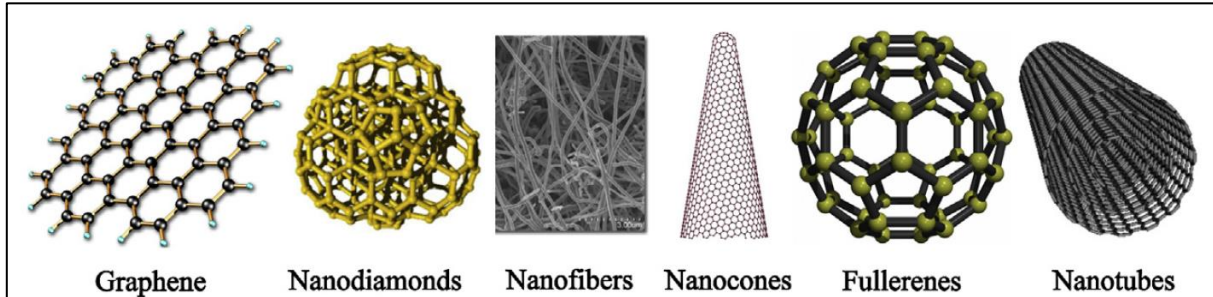


Abb. 1: Übersicht ausgewählter Kohlenstoff-Nanomaterialien [40].

Unter Graphen lässt sich eine Monolage Kohlenstoffatome in hexagonaler Anordnung verstehen, woraus sich eine zweidimensionale planare Struktur ergibt. Eine sphärische Anordnung von Kohlenstoffatomen hingegen beinhaltet nicht nur Sechsecke, sondern auch Fünfecke und wird als Fulleren bezeichnet. Entdeckt wurden diese im Jahr 1985 durch KROTO ET AL. [41], wofür sie im Jahr 1996 den Nobelpreis für Chemie erhielten [2]. Die bekanntesten Fullerene sind das C 60 und C 70, aber auch eine strukturelle Anordnung mit mehr als 90 Kohlenstoffatomen ist denkbar.

CNTs und CNFs sind bekannte Kohlenstoffallotrope mit außerordentlich interessanten Eigenschaften. Sie verfügen über eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit und über eine beträchtliche mechanische Festigkeit. Die beachtliche chemische Resistenz und das enorme Aspektverhältnis runden das Eigenschaftsprofil ab.

2.1.1 Kohlenstoff-Nanofilamente

Der Begriff „Kohlenstoff-Nanofilamente“ (KNF) umfasst sowohl Kohlenstoff-Nanoröhren als auch Kohlenstoff-Nanofasern. Nach der Definition von RODRIGUEZ ET AL. [42] lassen sich graphitisch geartete Filamente anhand der Orientierung ihrer Netzebenen zur Röhrenmittelachse in drei Kategorien unterteilen. Für ein besseres Verständnis wird der eingeschlossene Winkel zwischen Netzebene und Röhrenachse folgend als ζ bezeichnet.

Im ersten Fall sind die Netzebenen senkrecht zur Röhrenachse ausgerichtet und der Winkel ζ beträgt 90° . Durch die senkrechte Ausrichtung wird dieser Röhrentyp als „Platelet oder „Stacked-Typ“ bezeichnet (**Abb. 2a**). Wenn die Netzebenen von ihrer senkrechten Ausrichtung in Bezug zur Röhrenachse abweichen ($90^\circ < \zeta < 0^\circ$), werden sie als „Herringbone“ [43] oder als „Fishbone“ [44] deklariert (**Abb. 2c**). Dabei ist zu unterscheiden, ob das Kohlenstoff-

Nanofilament über einen inneren hohlen Kern verfügt oder ob die Anordnung der Netzebenen dieses nicht erlaubt. Der dritte zu unterscheidende Typ ist der der Carbon Nanotubes. Dieser Röhrentyp weist eine parallele Ausrichtung der Netzebenen zur Röhrenachse ($\zeta = 0^\circ$) auf (vgl. **Abb. 2d, e**). Es ist zu erwähnen, dass noch vielfältige Zwischenformen, wie bspw. Spiralförmige mit einer „Plateletstruktur“ oder die der „Ribbonstruktur“ (**Abb. 2b**) existieren.

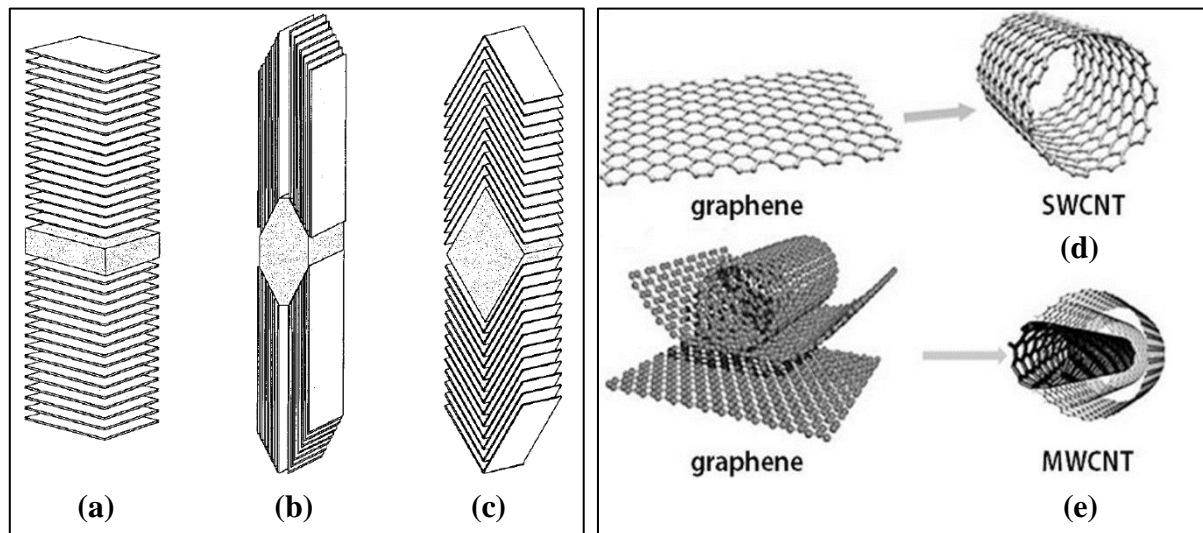


Abb. 2: Strukturelle Beschreibung einiger CNF-Typen in Abhängigkeit der Orientierung ihrer Netzebenen zur Röhrenachse: (a) Plateletstruktur, (b) Ribbonstruktur, (c) Herringbone- bzw. Fishbonestruktur. Demgegenüber steht die Struktur von CNTs mit parallel und konzentrisch ausgerichteten Netzebenen: (d) einwandige Röhre und (e) mehrwandige Röhre. (a-c) [8] und (d, e) [45].

Die Kategorie der Carbon Nanotubes kann weiter anhand ihrer Anzahl an Wänden in einwandige (engl. single-walled carbon nanotube, SWCNT), doppelwandige (engl. double-walled carbon nanotube, DWCNT) und mehrwandige (engl. multi-walled carbon nanotube, MWCNT) Röhren unterschieden werden [46].

Die Angaben zum Röhrendurchmesser von CNTs sind relativ unscharf. DUMITRESCU ET AL. [47] geben bspw. für SWCNTs einen Durchmesserbereich von 0,7 - 3 nm und für MWCNTs von 2 - 30 nm mit einer Länge von mehreren Mikrometern bzw. mehreren Zehn-Mikrometern an. DAI [48] postuliert, dass SWCNTs einen typischen Durchmesser in der Größenordnung von 1,4 nm aufweisen wohingegen MWCNTs Durchmesser von 10 - 20 nm besitzen mit Röhrenlängen von mehreren Hundert-Mikrometer bis in den Zentimeterbereich. CHAI ET AL. [46] hingegen sprechen von aufgerollten Graphenlagen mit Durchmessern von 0,8 - 300 nm. Dem gegenüber liegen die Durchmesser von CNFs im Bereich von 10 - 200 nm mit einer Länge von mehreren Mikrometern [49]. MELECHKO ET AL. [50] geben für CNF-Strukturen einen Durchmesserbereich von wenigen Nanometern bis hunderte Nanometer an. Die Längen liegen im Bereich von weniger als 1 μm und erstrecken sich bis in den Millimeterbereich. Im Jahr 2000 besaß die kleinste gefundene und stabile SWCNT einen Durchmesser von 0,4 nm [51].

ZHAO ET AL. [52] fanden etwa vier Jahre später eine Nanoröhre mit einem Durchmesser von 0,3 nm, die sich innerhalb einer mehrwandigen Röhre ausbildete.

Neben ihren extrem kleinen Durchmessern verfügen CNTs über ein sehr hohes Aspektverhältnis, welches größer als 10.000 sein kann [53]. Der ideale Netzebenenabstand beträgt 0,34 nm [54, 55] und ist vergleichbar zu dem im Graphit (0,334 nm) [56]. KIANG ET AL. [57] beobachteten jedoch eine Variabilität des Netzebenenabstandes bei CNTs im Bereich von 0,342 - 0,375 nm in Folge der Röhrenkrümmung. Innerhalb der Graphitebene beträgt die Bindungslänge zwischen den Kohlenstoffatomen a_{C-C} 0,1421 nm [58] und die Bindungsenergie 4,3 eV [59]. Zwischen den einzelnen Röhren, die bei mehrwandigen Röhrensystemen konzentrisch ineinander vorliegen, herrschen schwache Van-der-Waals-Bindungen [60].

In den meisten Fällen sind die Röhren in Bezug auf ihre morphologische Gestalt am Ende mit einer Kappe verschlossen. Die Struktur dieser Kappe beinhaltet sowohl Fünf- als auch Sechsecke. Dadurch ähnelt sie der Halbkugel eines C₆₀ Moleküls [61]. Neben den Kappen, welche die Röhren verschließen können, existieren eine Reihe weiterer struktureller Abweichungen (Defekte) in der CNT- bzw. CNF-Struktur. Defekte können die physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften eines Materials erheblich beeinflussen.

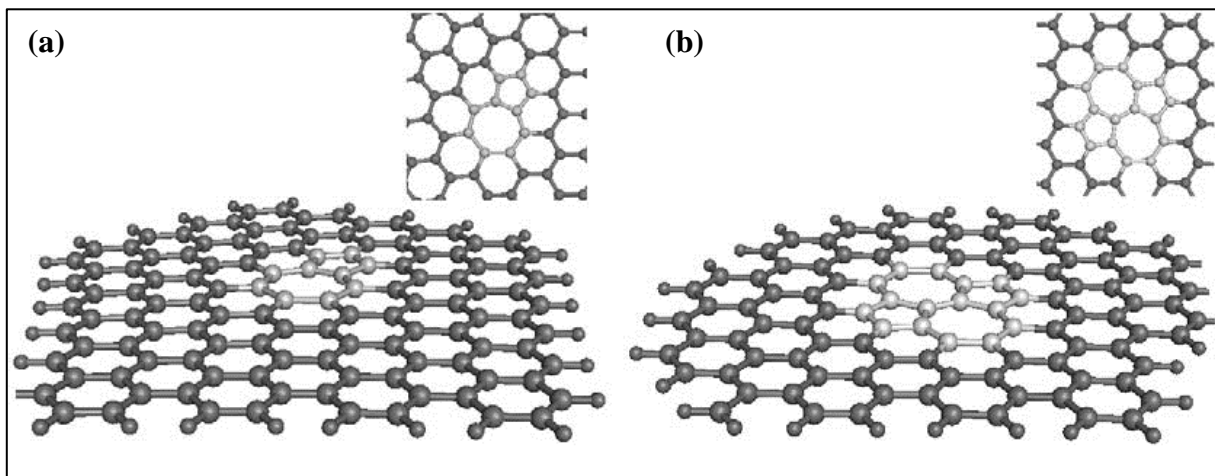


Abb. 3: (a) Einzelner 5-7 Defekt und (b) eine 5-7-7-5 Stone-Wales-Konfiguration. Mit Blickrichtung entlang der zig-zag-Kante erklärt sich die Entstehung einer Versetzung durch einen 5-7 Defekt und das Fehlen der weiträumigen Unordnung anhand eines Stone-Wales-Defektes. [62]

Die bekanntesten Defekte in CNT-Strukturen sind Vakanzen, Siebeneck-Fünfeck-Paare (Stone-Wales-Defekt, **Abb. 3b**), Dotierungen und Zwischengitteratome sowie adsorbierte Atome als auch Kanten [63]. Energetische Betrachtungen haben gezeigt, dass die Bildungsenergie von Stone-Wales Defekten bei ca. 3,5 eV liegt und somit niedriger ist als bspw. die Bildungsenergie von Leerstellen. Daraus resultiert, dass die Konzentration an Stone-Wales-Defekten höher ist als die von Vakanzen. [62]

2.1.2 Strukturelle Beschreibung von CNTs und CNFs

Die strukturelle Beschreibung von CNTs lässt sich anhand einer einzelnen Graphenlage entwickeln, die zu einem konzentrischen Zylinder von sp^2 -hybridisierten C-Atomen aufgerollt wird (Abb. 4).

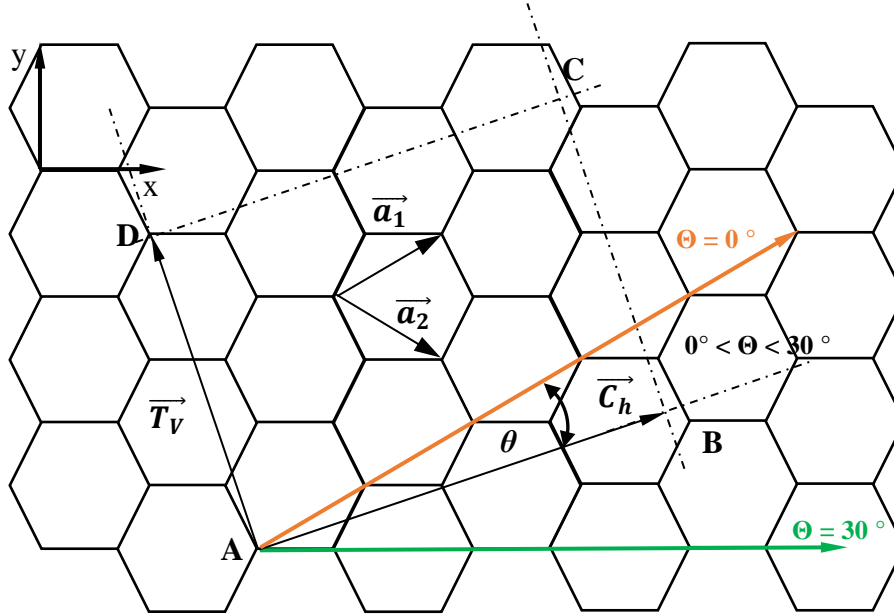


Abb. 4: Graphenlage mit eingezeichneten Basisvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 im Ortsraum nach [53]. Ein θ von 30° entspricht der armchair Konfiguration und ein θ von 0° entspricht der zig-zag Konfiguration.

Die Graphenlage wird durch zwei Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 im Ortsraum aufgespannt und beschrieben. Ihre Verknüpfung erfolgt anhand von zwei ganzzahligen natürlichen Variablen (n, m) , woraus wesentliche Parameter zur eindeutigen Strukturbeschreibung ableitbar sind. Eine fundamentale Größe ist der Chiralitätsvektor \vec{C}_h der nach Gl. 1 wie folgt definiert wird [58]:

$$\begin{aligned} \vec{C}_h &= n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad \forall (n, m) \in \mathbb{N} \\ \vec{a}_1 &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right) \text{ und } \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2} \right) \end{aligned} \quad \text{Gl. 1}$$

Aus dem Betrag von \vec{C}_h lässt sich der Umfang der Röhre bestimmen und damit auch deren Durchmesser d_t [44]:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_c \sqrt{n^2 + mn + m^2}}{\pi} \quad \text{Gl. 2}$$

Der Chiralitätswinkel θ ist der eingeschlossene Winkel zwischen Chiralitätsvektor \vec{C}_h und \vec{a}_1 [58]. Die Gitterkonstante a , die sich aus dem Betrag der Vektoren \vec{a}_1 oder \vec{a}_2 berechnen lässt,

beträgt 0,246 nm und entspricht derer in der Graphitstruktur [64]. Der Winkel θ kann Werte zwischen 0° und 30° annehmen [65].

$$\theta = \tan^{-1} \left[\sqrt{3} \cdot \frac{m}{m+2n} \right] \quad \text{Gl. 3}$$

Anhand der (n, m) -Nomenklatur lässt sich die Röhre klar beschreiben. Dabei existieren zwei Grenzfälle, zum einen wenn die Bedingung $n = m$ und zum anderen wenn $n, m = 0$ erfüllt ist. Diese Röhren besitzen eine besondere Chiralität und werden entsprechend als „armchair“ ($\theta = 30^\circ$) und „zig-zag“ ($\theta = 0^\circ$) Röhren deklariert [58]. Ist $n \neq m$ mit $m \neq 0$ oder nimmt der Chiralitätswinkel Werte zwischen 0° und 30° an, handelt es sich um chirale Röhren.

Eine weitere Größe ist der Translationsvektor \vec{T}_V . Dieser steht senkrecht zum Chiralitätsvektor \vec{C}_h und damit parallel zur Röhrenmittelachse.

$$\vec{T}_V = t_1 \cdot \vec{a}_1 + t_2 \cdot \vec{a}_2 \quad \text{Gl. 4}$$

Es gilt damit $\vec{T}_V \cdot \vec{C}_h = 0$ wobei t_1 und t_2 ganze Zahlen sind. Es muss

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R} \text{ und } t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad \text{Gl. 5}$$

gelten, wobei d_R der größte gemeinsame Teiler von $(2m+n)$ und $(2n+m)$ und d der größte gemeinsame Teiler von (n, m) ist. Dabei gilt weiterhin: [66]

$$d_R = \begin{cases} d & n-m: \text{kein Vielfaches von } 3d \\ 3d & n-m: \text{Vielfaches von } 3d \end{cases} \quad \text{Gl. 6}$$

Die Einheitszelle der CNT-Struktur lässt sich anhand von Translationsvektor \vec{T}_V und Chiralitätsvektor \vec{C}_h beschreiben [67]. Die Anzahl der Hexagone N_H in der Nanotube-Einheitszelle lässt sich mit Gl. 7 berechnen [66]:

$$N_H = \frac{2(n^2 + m^2 + mn)}{d_R} \quad \text{Gl. 7}$$

Interessanterweise besitzen Röhren des zig-zag- und armchair-Typs im Vergleich zu chiralen Röhren kleinere Einheitszellen bei identischen Durchmessern [68].

Für die Beschreibung struktureller, kristallographischer und elektronischer Eigenschaften wird sich aus praktischen Gründen des reziproken Gitters (k -Raum) bedient. In **Abb. 5** sind die

Einheitszellen einer Graphitstruktur im Ortsraum (a) und im reziproken Raum (b) mit den entsprechenden Basisvektoren dargestellt.

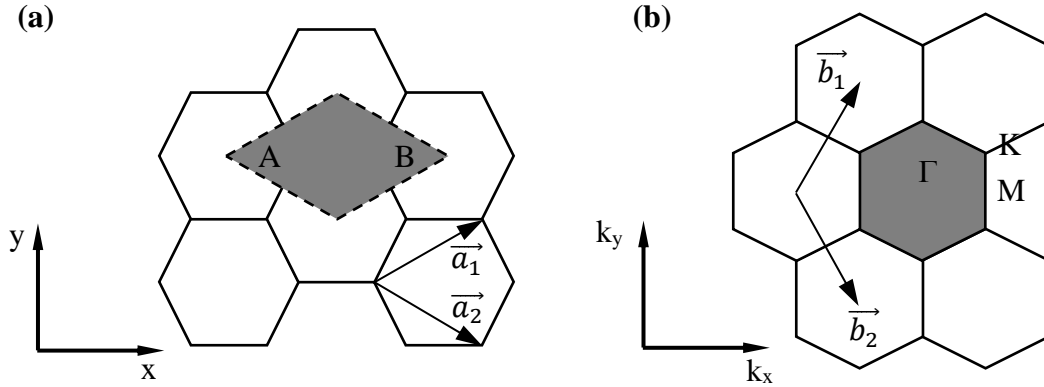


Abb. 5: (a) Einheitszelle von Graphit im Ortsraum mit zweiatomiger Basis wobei \vec{a}_1 und \vec{a}_2 die Basisvektoren abbilden. (b) 1. Brillouin Zone im reziproken Raum von zweidimensionalen Graphit mit \vec{b}_1 und \vec{b}_2 als Basisvektoren und den Hochsymmetriepunkten Γ , K und M . nach [53]

Während die Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 bereits in Gl. 1 beschrieben wurden, beschreibt Gl. 8 die Basisvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 des reziproken Raumes.

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \text{ und } \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad \text{Gl. 8}$$

Daraus ergibt sich eine Gitterkonstante für Graphit im reziproken Gitter von $\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$.

Die Basisvektoren des reziproken Gitters sind gegenüber denen im Ortsraum um 30° verschoben.

2.1.3 Ausgewählte Eigenschaften von CNTs und CNFs

Die eindimensionale Struktur von CNTs und CNFs in Kombination mit ihrem hervorragenden Eigenschaftsportfolio sind Ausgangspunkt für zahlreiche Forschungsfelder. Ein Überblick über ihre Eigenschaften gibt **Tab. 1**.

TIBBETTS stellte die Frage, warum Kohlenstoff röhrenförmige Strukturen annimmt. Basierend auf seinen Modellrechnungen liegt die Ausbildung einer Röhrenstruktur in energetischen Effekten begründet. Demnach ist die freie Energie der Basalebene im Graphit außergewöhnlich gering und die Energie, die für die Ausbildung tubularer Strukturen erforderlich ist, wird dann minimal, wenn Graphit die Form einer nahtlosen Röhre annimmt. [69]

Die Basis der elektronischen Eigenschaften der CNTs lässt sich von der Elektronenstruktur einer Graphenlage ableiten. Graphen, ein Kohlenstoffallotrop welches über keinerlei Bandlücke verfügt, besitzt in einige Richtungen metallische und in andere Richtungen halbleitende Eigenschaften [70]. Graphit gilt als Halbleiter, Nanotubes hingegen können metallischen oder halbleitenden Charakter aufweisen [71]. Dabei hat die Chiralität, also die Aufrollrichtung der einzelnen Graphenlage(n), entscheidenden Einfluss auf ihre elektrischen Eigenschaften [72]. Handelt es sich um eine zig-zag-Röhre oder um eine chirale Röhre, so existiert eine indirekt proportionale Abhängigkeit der Bandlücke vom Röhrendurchmesser [48, 73]. Im Gegensatz dazu weisen armchair-konfigurierte Röhren stets eine metallische Leitfähigkeit auf. Die enorme elektrische Leitfähigkeit derartiger einwandiger Röhren geht aus dem ballistischen Ladungstransport innerhalb der Röhre hervor [74]. Ballistischer Transport findet dann statt, wenn Ladungsträger einen Leiter passieren, ohne an Verunreinigungen bzw. Phononen gestreut zu werden [75]. Folglich ist die gezielte Einstellung des Röhrencharakters und des Röhrendurchmessers essentiell, um maßgeschneiderte Lösungen für elektrische Bauelemente zu finden. Die Voraussetzung hierfür ist allerdings die genaue Kenntnis der Röhrenchiralität, wodurch eine chiralitätsselektive Synthese unausweichlich ist. Obwohl bisherige Versuche, eine genaue Chiralität der Röhren einzustellen, mit eher durchschnittlichem Erfolg behaftet waren, konnten WANG ET AL. [76] aus ihren Untersuchungen zur katalysierten, chiralitätsselektiven Synthese von SWCNTs verschiedene Trends ableiten. Dabei sind u. a. die definierten geometrischen Abmaße der Katalysatorpartikel, deren Morphologie und chemische Zusammensetzung von elementarer Bedeutung. Die Katalysatorpartikel nehmen somit nicht nur eine kritische Stellung bei der Synthese von SWCNTs ein, sondern gewinnen durch die Chiralitätsselektivität noch mehr an Stellenwert. Weiterhin muss erschwerend berücksichtigt werden, dass im statistischen Mittel in einer Menge CNTs ein Drittel metallisch leitend sind und etwa zwei Drittel halbleitenden Charakter aufweisen [77].

Bei den Angaben zur thermischen Leitfähigkeit von CNT-Materialien finden sich teilweise sehr unterschiedliche Aussagen (vgl. **Tab. 1**). Neben den elektrischen und thermischen Eigenschaften sind auch mechanische Eigenschaften von Interesse. Wie bei allen Materialien hängen die mechanischen Eigenschaften zum einen von der Art und Beschaffenheit des Materials selbst ab und zum anderen von der sich im Werkstoff befindlichen Defektdichte und -anzahl. Der Charme CNT-Komposit-Werkstoffe herzustellen liegt darin, dass CNTs herausragende mechanische Eigenschaften mit einer geringen Dichte vereinen. AJAYAN [60] postulierte, dass defektfreie Röhren zu den stärksten Materialien der Welt gehören.

Tab. 1: Ausgewählte Eigenschaften von SWCNTs, MWCNTs und CNFs

Eigenschaft	SWCNTs	MWCNTs	CNFs	Vergleichsmaterial
Zugfestigkeit [MPa]	150.000 [2] 120.000 [64]	150.000 [2]	-	Graphen 130.000 [78]
E-Modul [GPa]	1.054 [2] 320 - 1.470 (ϕ 1.002) [90] ~ 1.000 [64] 1 nm Durchmesser: 1.400 [91] 2 nm Durchmesser: 700 [91]	1.200 [2] 1.280 [89] 270 - 950 [90] 1.100 - 1.300 [91]	~ 600 [84]	Graphit in der Basalebene 1.060 [79, 80]
Dichte [g/cm ³]	1,4 [2] 1,3 [93]	2,6 [2]	-	Stahl 7,9 [81]
Thermische Leitfähigkeit [W/(m•K)]	6.600 [94] ¹ 36 [95] ² 600 - 3.000 [92] ³	3.000 [91] 40 - 3.000 [92]	2,5 - 9,7 [85] 7 - 14 [86]	Kupfer 400 [82]
Thermische Stabilität [°C]	Vakuum: 2.800 [73] Luft: 750 [73] Luft: 800 [87]	Luft: 650 [87]	Luft: ~ 600 - 900 [87]	-
Spezifische Oberfläche [m ² /g]	400 - 900 [87]	200 - 400 [87]	10 - 200 [87] > 100 [88]	Activated Carbon 1601 - 2869 [83]

¹ Gilt für eine isolierte (10,10) SWCNT bei Raumtemperatur (Wert simuliert)² Gilt für dicht gepackte SWCNTs mit einem gewissen Grad an Unordnung³ Werte beziehen sich auf SWCNTs und DWCNTs

Der E-Modul von SWCNTs (hergestellt mit Acetylen) ist stark abhängig von Röhrendurchmesser und Defektdichte innerhalb der Röhre, so dass der E-Modul stark defektbehafteter SWCNTs auf 50 GPa absinkt [91].

CNFs, die sich strukturell durch den Winkel $\zeta \neq 0$ von CNTs unterscheiden, lassen andere mechanische, chemische und elektrische Eigenschaften erwarten [50]. Was die mechanischen Kennwerte betrifft, so unterscheiden sich die Van-der-Waals-Bindungen zwischen den Graphenebenen von den in der Ebene liegenden kovalenten Bindungen in Nanotubes [50].

Der Oberflächencharakter von MWCNTs lässt sich im Allgemeinen als hydrophob beschreiben, wodurch sich ein Dispergieren in Wasser ohne Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen als schwierig gestaltet [63]. BARBER ET AL. [96] geben einen Kontaktwinkel von Wasser auf CNTs von $(80,1 \pm 3,6)^\circ$ an.

Eine Hydrierung der Oberfläche führt zu einem stärker ausgeprägten hydrophoben Charakter [97]. Demgegenüber würde eine Behandlung der Oberfläche mit bspw. einer NaOH-Lösung zu einer Abnahme des Kontaktwinkels, in Hinblick auf polare Substanzen, führen [98]. Dadurch wird klar, dass durch eine gezielte Oberflächenbehandlung der Oberflächencharakter der Kohlenstoff-Nanofilamente definiert einstellbar ist.

2.1.4 Wachstumsmechanismus von Kohlenstoff-Nanofilamenten

In der Literatur wird die Gruppe um IJIMA als Entdecker von CNTs genannt [54]. Dabei handelte es sich um mehrwandige Röhren mit Durchmessern zwischen 4 nm und 30 nm. Die Anzahl der Wände variierte von 2 bis 50. Etwa zwei Jahre später postulierte IJIMA [99] die Existenz einwandiger Nanoröhren aus Kohlenstoff in etwa zur gleichen Zeit wie DONALD BETHUNE [100]. Es gibt jedoch Veröffentlichungen über Kohlenstofffilamente, die bis in die 1880er Jahre zurückreichen. HUGHES und CHAMBERS [101] ließen sich die Herstellung von Kohlenstofffilamenten im Jahr 1889 patentieren. Sie strömten kohlenstoffhaltiges Gas über eine heiße Metalloberfläche, wodurch es zur Bildung haarartiger Filamente aus Kohlenstoff kam.

Den bildgebenden Beweis lieferten RADUSHKEVICH und LUKYANOVICH [102] im Jahr 1952. Im Jahr 1953 veröffentlichte eine Gruppe um DAVIS ET AL. [103] detaillierte elektronenmikroskopische Aufnahmen von Kohlenstofffasern, die durch Reaktion von CO mit Fe_3O_4 bei 450°C entstanden. Sie postulierten, dass sich der Katalysator, entweder Fe oder Fe_3C , in den Enden der Fasern lokalisiert [103]. Diese Beobachtung, dass sich das Katalysatorpartikel an den Enden der Röhre befindet, wurde von OBERLIN ET AL. [104] bestätigt.

Die ersten Theorien über das Wachstum von Nanofasern brachten BAKER ET AL. in den 1970er Jahren hervor [105]. Sie untersuchten dabei das Wachstum von Kohlenstofffilamenten an Nickel- bzw. Eisenpartikeln unter Verwendung von Acetylen als Kohlenstoffquelle. Sie stellten fest, dass sich an jedem Nickelpartikel eine Faser ausbildet, was im System Eisen-Acetylen nicht der Fall war. Einige Jahre später wurden die Experimente um eine Vielzahl an Parametern erweitert [106–108]. Aufgrund der großen Ähnlichkeit zu whiskerartigen Strukturen schlugen BAKER ET AL. vor, den für Kohlenstofffilamente zugrunde liegenden Wachstumsmechanismus nach dem VLS-Modell (Vapor-Liquid-Solid Modell) mit dem der Silicium-Whisker [109] zu erklären [105, 108].

BAKER ET AL. [105] beschrieben die Bildung von Kohlenstofffilamenten in folgenden Schritten:

- 1) Das kohlenstoffhaltige Gas adsorbiert an der exponierten heißen Oberfläche des Metallpartikels und dissoziiert in seine elementaren Bestandteile, wodurch sich ein Temperaturgradient über dem Metallpartikel einstellt.
- 2) Der dabei entstehende Kohlenstoff löst sich im Metallpartikel und diffundiert durch dieses hindurch, wobei das Metallpartikel Eigenschaften einer Flüssigkeit aufweisen muss.
- 3) Der im Metallpartikel gelöste Kohlenstoff fällt am unteren Teil des Partikels aus, was zum Wachstum von Filamenten und zum Abheben des Metallpartikels führt („tip-growth“).

Als Grundlage für das Wachstum von röhrenförmigen Kohlenstoffstrukturen wird ein möglichst fein verteilter Katalysator, der als Keim fungiert, benötigt. Anhand der Größe der Katalysatorpartikel lässt sich der Röhrendurchmesser einstellen [42, 110–112]. Die Art des Katalysators bestimmt maßgeblich die Art des sich bildenden Filaments. Prinzipiell lassen sich zwei verschiedene Wachstumsmechanismen unterscheiden, die in **Abb. 6** schematisch dargestellt sind. Wenn sich das Katalysatorpartikel während des Wachstums von der Substratoberfläche löst, wird dieser Mechanismus als „tip-growth“ (**Abb. 6a**) bezeichnet, während ein Verweilen des Katalysatorpartikels auf der Substratoberfläche als „bottom-growth“ (**Abb. 6b**) deklariert wird. Die Art des vorliegenden Mechanismus richtet sich nach der Stärke der Wechselwirkung zwischen Katalysatorpartikel und Substrat. Wenn schwache Wechselwirkungen zwischen dem Katalysatorpartikel und der Substratoberfläche bestehen, kann sich das Katalysatorpartikel ablösen und ein „tip-growth“ Wachstum begünstigen [113].

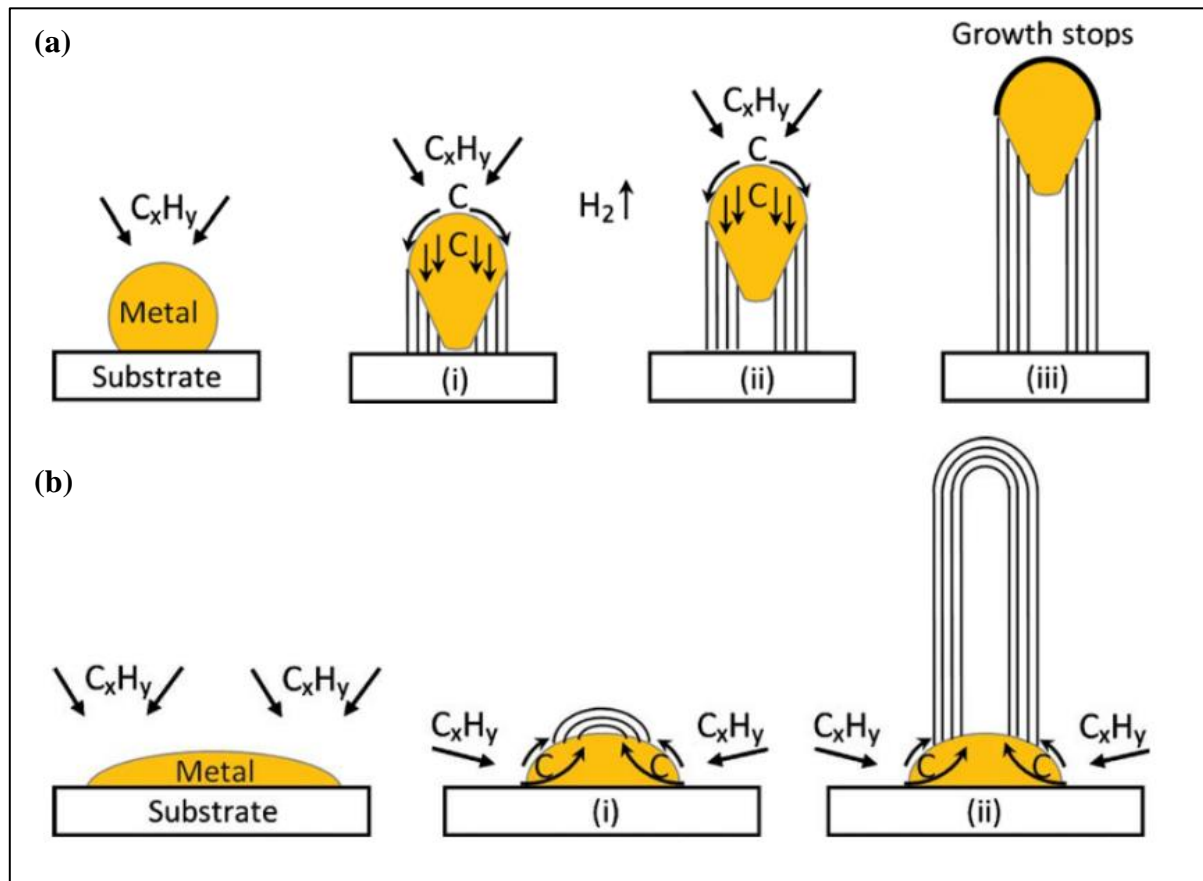


Abb. 6: Schematische Darstellung des Wachstums von Carbon Nanotubes nach dem (a) Tip-Growth Modell und nach (b) Bottom-Growth Modell. [114]

Demgegenüber führen stärkere Wechselwirkungen zwischen beiden Grenzflächen eher zu „bottom-growth“ Wachstum [113]. Es wird vermutet, dass das Benetzungsverhalten des Katalysatormaterials auf der Substratoberfläche, das sich über den Benetzungswinkel ausdrückt, von entscheidender Bedeutung ist [50]. Demzufolge müssten größere Katalysatorpartikel eine bessere Benetzung mit dem Substratmaterial aufweisen, als kleinere Partikel, wodurch der „bottom-growth“ Mechanismus begünstigt sein sollte. GOHIER ET AL. [115] untersuchten den Wachstumsmechanismus von Fe, Ni und Co auf SiO_2 mittels PECVD (engl. plasma enhanced chemical vapor deposition) bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Abhängigkeit von der Katalysatorpartikelgröße. Sie stellten unerwarteterweise fest, dass größere Partikel bei allen drei Katalysatoren zu „tip-growth“ Wachstum führten und kleinere Partikel zu „bottom-growth“. Sie postulierten, dass für das Einstellen des Wachstumsmechanismus noch weitere Einflussgrößen wie die Art des CVD-Verfahrens, die Kohlenstoffquelle oder der Druck wichtig sind [115]. Neben diesen ungeklärten Fragen zur Einstellung des entsprechenden Wachstumsmechanismus sind auch die Triebkräfte, die zum Wachstum einer Röhre führen, relevant. Die bei diesem Prozess vorherrschende Triebkraft für die Diffusion des Kohlenstoffs durch das Bulkmaterial des Metallpartikels wurde dem Temperaturgradienten zugeschrieben

[105], der sich aufgrund der temperaturabhängigen Löslichkeit in einem Konzentrationsgradient ausdrückt [50]. Diese Theorien stützten sich dabei auf Grenzflächenphänomene und Löslichkeitsunterschiede in den verschiedenen Eisenphasen [116, 117]. Im Jahr 2004 erschien eine Publikation von HELVEG ET AL. [118], in der sie zeitaufgelöste *in-situ* transmissions-elektronenmikroskopische Untersuchungen auf atomarer Ebene zum Wachstum von CNFs auf von MgAl_2O_4 geträgerten Ni-Nanokristallen unter Verwendung von Methan als Kohlenstoffquelle durchführten. Sie schlugen ein Modell vor, welches Oberflächendiffusion von Kohlenstoff- und Nickelatomen beinhaltet und stützten sich auf quantenmechanische Berechnungen. Darüber hinaus postulierten sie, dass das Nanopartikel während des Wachstums in kristalliner Form vorliegt. Aufgrund dessen lässt sich das VLS-Modell an ein VSS-Modell (Vapor-Solid-Solid-Modell) anpassen, wobei die Oberflächendiffusion des Kohlenstoffs und der Zustand des Katalysators in fester Phase berücksichtigt werden.

2.2 Herstellungsverfahren von CNTs und CNFs und Reinigungsmethoden

Es existiert ein unkontrolliertes Auftreten von MWCNTs bei Waldbränden [119] und im Haushalt bei der Verbrennung von Propan und natürlichem Gas [120], wobei sich die erzeugten MWCNTs nicht isolieren lassen. Für die kontrollierte Herstellung von CNTs und CNFs werden verschiedene Verfahren angewendet. Die Auswahl der Herstellungsmethode ist an verschiedene Kriterien geknüpft, wozu Ausbeute, Reinheit, Röhrencharakter und Herstellungskosten zählen. Dabei haben sich Lichtbogenentladung (engl. Arc-Discharge), Laserablation und das CVD-Verfahren als die häufigsten Techniken etabliert.

2.2.1 Lichtbogenverfahren

Beim Lichtbogenverfahren wird ein Ofen mit inerter Atmosphäre (He [121–123], Ar [124], N_2 [125], H_2 [126]) verwendet, in dem zwei Graphitelektroden mit einem Abstand von 1 - 2 mm [127] installiert sind. Durch Anlegen einer Spannung zwischen den Elektroden wird ein Lichtbogen gezündet, wodurch es zur Bildung von Fullerenen, MWCNTs, SWCNTs und graphitähnlichen Strukturen auf der Anode kommt. Es gibt verschiedene Einflussgrößen, die sich entscheidend auf die Ausbeute und auf die Morphologie der synthetisierten CNTs auswirken. CUI ET AL. [125] führen Atmosphäre, Druck, Gestalt, Zusammensetzung und Struktur der Elektroden, Kohlenstoffquelle, Zusammensetzung der Gasphase, Abstand und Winkel der Elektroden, Katalysatorkonzentration und Katalysatorzusammensetzung, angelegte

Spannung und Strom an. Weitere Einflussgrößen auf das Wachstum von CNTs beschreiben ARORA und SHARMA in einem Übersichtsartikel [128]. EBBESEN ET AL. [129] führen weiter aus, dass die Qualität der Nanotubes wesentlich von der Stabilität des Plasmas abhängt. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass die abgeschiedenen MWCNTs gerade sind und im Vergleich zu anderen Herstellungsverfahren über die geringste Defektdichte verfügen [130]. Durch Präparation der Anode mit metallischen Spezies lassen sich mit diesem Verfahren ebenso SWCNTs herstellen. Als Katalysator wird dafür z.B. Co [121, 131] in Kombination mit Graphitpulver verwendet. Andere Katalysatorsysteme für die Herstellung einwandiger Röhren sind bimetallischer Natur. Dazu zählen bspw. Y - Ni und CaC_2 - Ni [123]. SWCNTs können auch durch Verwendung von Fe, Ni, Co und ihren Mischungen hergestellt werden [127].

2.2.2 Laserablation (Laserverdampfung)

Das Verfahren der Laserablation eignet sich sowohl für die Herstellung von MWCNTs [132, 133] als auch für SWCNTs [134–137], wobei überwiegend SWCNTs gebildet werden. Die Synthese gebündelter SWCNTs mit enger Durchmesser-Verteilung wurde erstmals im Jahr 1995 an der Rice University in Houston von SMALLEY erwähnt [135]. Bei diesem Verfahren wird ein unter inerter Atmosphäre (meist Ar) betriebener Ofen verwendet, in dem sich ein Graphittarget befindet. Die typische Ofentemperatur liegt bei etwa 1200 °C [130, 135]. Mit einem kontinuierlichen [137] oder gepulsten [136] Laser (CO_2 [138], Nd:YAG [139]) wird auf das Graphittarget geschossen, wodurch Kohlenstoff in die Dampfphase überführt wird und auskondensiert. Das Wachsen von SWCNTs erfolgt wie bei der Lichtbogenentladung, indem das Graphittarget mit Metallpartikeln versehen wird. Einige Katalysatoren, die zur Herstellung von SWCNTs Anwendung finden, sind bspw. Ni und Co [134]. GUO ET AL. [135] verwenden unter anderem Nb, Ni, Co, Cu, Pt und aus ihnen ausgewählte Katalysatormischungen. Anhand dieses Verfahrens lassen sich Röhren guter Qualität erzielen.

2.2.3 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD-Verfahren)

Das Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung zur Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren hat sich aufgrund der hohen Ausbeute und der industriellen Anwendungsmöglichkeit etabliert. Der apparative Aufbau beinhaltet in seiner simpelsten Form einen mit einem Reaktorrohr ausgestatteten Ofen und eine Mischapparatur zur Herstellung definierter Gasgemische. Im Allgemeinen werden zur Herstellung von CNTs und CNFs Katalysatoren und Kohlenwasserstoffe benötigt, die typischerweise im Temperaturbereich von

600 - 1200 °C am Katalysator reagieren [114]. Neben der thermischen katalytischen CVD gibt es noch die Möglichkeit, die Synthese durch den Einsatz eines Plasmas (PECVD) zu unterstützen, um eine Ausrichtung der CNTs zu erreichen [115, 140]. Darüber hinaus ist die Anwendung von Plasma mit dem Vorteil verknüpft, dass die Synthesetemperatur abgesenkt werden kann, um damit CNTs bzw. CNFs auf temperaturempfindlichen Substraten aufwachsen zu lassen. HOFMANN ET AL. [141] schieden ausgerichtete CNTs durch PECVD unter Verwendung von Acetylen und Nickel als Katalysator bei einer Temperatur von 120 °C ab. Eine weitere Form der CVD beinhaltet die Verwendung von Heizdrähten (Heizfilamenten), die sich über dem Substrat befinden. Diese werden durch Anlegen einer Spannung zum Glühen gebracht, wodurch sehr hohe Temperaturen erzielt werden können. Die kohlenstoffhaltigen Edukte werden an den Filamenten in Radikale gespalten und gelangen so zum Rezipienten, wo sie abgeschieden werden. Diese Methode wird auch HFCVD (engl. hot filament chemical vapor deposition) genannt. HAUBNER ET AL. [142] synthetisierten mit diesem Verfahren ausgerichtete CNTs auf Quarzsubstraten unter Variation der Katalysatorpräparation. Zum einen wurden Fe-Partikel mittels einer Eisen(III)-Nitratlösung auf das Substrat durch Spin Coating aufgebracht und zum anderen wurde ein Sol-Gel Ansatz mit Zusatz an Eisennitrat erprobt. Es zeigte sich, dass die Sol-Gel Route sehr gut geeignet ist, um vertikal ausgerichtete Nanotubes (VACNTs, engl. vertical aligned carbon nanotubes) herzustellen.

Die Struktur und Morphologie der erhaltenen Produkte ist beim CVD-Verfahren von vielen Parametern wie bspw. Kohlenstoffquelle [143], Katalysator [144], Synthesezeit [145], Substratwahl [146], Flussrate und Reaktionstemperatur abhängig [147]. Die Arten der Kohlenstoffquellen, die für die Synthese von CNTs zum Einsatz kommen, sind sehr vielseitig. Es werden verschiedene Gase wie Methan [148, 149], Ethen [150, 151], Ethin [152, 153] oder Propan [154] verwendet. Darüber hinaus sind auch flüssige Kohlenstoffquellen wie bspw. Ethanol [155, 156] im Einsatz. Andere flüssige Kohlenstoffquellen, in denen sich der Katalysator (Metallocene) im gelösten Zustand befindet, sind bspw. Xylol [157] und Cyclohexan [158]. Dieser Prozess wird auch als Floating-Catalyst-Methode bezeichnet.

Die Wahl des Katalysators erlangt in Hinblick auf die Eigenschaften des zu synthetisierenden Produktes sehr hohen Stellenwert. Für die Herstellung von qualitativ höherwertigen, gleichmäßigen Nanoröhren wird Methan als Kohlenstoffquelle in Kombination mit Eisen als Katalysatormaterial eingesetzt [147, 159]. LIU ET AL. [160] stellten SWCNTs unter Verwendung von Mangan als Katalysatormaterial her. Am häufigsten werden jedoch Übergangsmetalle (Fe, Ni, Co) [148, 152, 161–163] verwendet. Es ist allgemein bekannt, dass diese Metalle als Katalysatoren eine hohe katalytische Aktivität aufweisen [50]. Diese ist auf

eine ausreichend hohe Löslichkeit von Kohlenstoff im Metall zurückzuführen [164]. Demnach ist davon auszugehen, dass auch Mischkatalysatoren (Fe - Co, Fe - Ni, Fe - Mo) [165–168] für die Synthese geeignet und entsprechend katalytisch aktiv sind. Außerdem katalysieren auch Edel- und Halbedelmetalle wie Cu [169], Ag [170], Au [171], Pt [172] und Pd [173] ein KNF-Wachstum. Es gibt in der Literatur nur wenige Arbeiten, die kupferkatalysiertes Wachstum von CNTs beschreiben. VANDER WAL ET AL. [174] beobachteten ein Wachstum von CNFs auf SiO₂ und CaO unter Verwendung von Cu als Katalysator. TAO ET AL. [175] hingegen postulieren ein Wachstum von verzweigten CNT-Strukturen durch Verwendung eines mit Alkalielementen modifizierten Cu/ MgO Katalysators. Weiterhin wird berichtet, dass ein Wachstum von CNTs auch ohne Verwendung der beschriebenen Katalysatoren realisierbar ist. CAMILLI ET AL. [176] synthetisierten MWCNTs auf Edelstahl ohne Zugabe von Katalysatoren unter Verwendung von Acetylen bei 730 °C. Eine Analyse der Stahloberfläche ergab, dass die Rauigkeit im Nanometerbereich lag, wodurch das Wachstum von MWCNTs katalysiert wurde. KIM ET AL. [177] konnten ausgerichtete CNTs unter Einsatz eines Al/ Fe-Katalysators auf Edelstahl synthetisieren.

Für das Vermeiden von Katalysatorvergiftungen und zur Verlängerung der Katalysatorlebensdauer kann dem Prozess eine definierte Menge Wasser zugegeben werden. Das Wasser wirkt als mildes Oxidationsmittel, wodurch Ablagerungen von amorphen Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche vermieden werden, was HATA ET AL. [178] zeigen konnten. Ihnen ist es gelungen, durch Verwendung geringer Mengen an Wasser den CVD-Prozess so zu stimulieren und die Katalysatorlebensdauer zu erhöhen, dass beträchtliche SWCNT-Längen von 2,5 mm nach einer Wachstumszeit von 10 min hergestellt werden konnten. AMAMA ET AL. [179] untersuchten den Einfluss der Katalysator-Substrat-Wechselwirkungen in der wasserassistierten CVD-Synthese zur Herstellung von dichten ausgerichteten CNTs. Dabei wurde Eisen als Katalysator auf unterschiedlichen Substraten (Al₂O₃, MgO, ZrO₂ und TiN auf mit Bor dotiertem SiO₂) aufgebracht, um das Wachstum und die Katalysatorlebensdauer zu untersuchen. Es zeigte sich, dass Fe/ MgO und Fe/ ZrO₂ kein rasenartiges Wachstum hervorbrachten. Andere Stoffsysteme führten zu rasenartigem Wachstum, wobei Fe/ Al₂O₃ die höchste Lebensdauer und Aktivität aufwies. RAO ET AL. [180] war es möglich, mittels CVD-Verfahren und einem flüssigen Ga/ In-Katalysator SWCNTs herzustellen. Wenn die Bedingungen des CVD-Verfahrens gewissenhaft optimiert werden, lassen sich damit CNTs mit hohen Kristallinitätsgraden und geringen Defektdichten schaffen, besonders SWCNTs [48]. Die längsten beschriebenen CNTs sind 20 cm lang [181].

2.2.4 Reinigung von CNTs bzw. CNFs

Für verschiedene Anwendungen kann es erforderlich sein, das CNT/ CNF-basierte Material nach der Synthese einem Reinigungsprozess zu unterziehen. Durch den Herstellungsprozess können diverse Verunreinigungen enthalten sein. Dazu zählen im Allgemeinen metallische Einschlüsse (Katalysatorpartikel), kohlenstoffhaltige Verunreinigungen wie bspw. amorpher Kohlenstoff, Fullerene und Kohlenstoff-Nanopartikel [182].

Für die Reinigung von CNTs werden sowohl chemische und thermische als auch physikalische Methoden verwendet. Bei Einsatz chemisch oxidierender Aufreinigungsverfahren wird sich der Idee bedient, dass kohlenstoffhaltige Verunreinigungen (amorpher Kohlenstoff) schneller oxidieren als CNTs [182]. Eine Oxidation der entsprechenden Produkte kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Es werden Oxidationsprozesse in flüssiger und gasförmiger Phase, aber auch auf elektrochemischen Wege verwendet. LI ET AL. [183] postulieren, dass HNO_3 und H_2SO_4 sehr gut geeignet sind, um amorphen Kohlenstoff zu entfernen. Die Entfernung der Metallpartikel von den CNTs ist durch Gebrauch von HCl möglich [184]. Weitere Oxidationsmittel sind H_2O_2 in Kombination mit HCl [185], NaOH -Ethanol [186] und KMnO_4 [187]. Ein zweiter aus der Säurebehandlung resultierender Effekt ist das Öffnen der Röhrenenden. Ferner kann sie auch zu oxidativen Schäden der Röhrenseitenwände führen, aber auch zu oberflächlichen Modifizierungen der Seitenwände, woraus ein besseres Lösungsverhalten in vielen organischen und wässrigen Lösungen entsteht [182]. Die oberflächliche Modifizierung basiert auf Anlagerung von sauerstoffhaltigen Gruppen (Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxylgruppen), was zu einer Funktionalisierung der sp^2 -Struktur führt. Wenn eine Aufreinigung von sich auf einem Substrat befindlichen CNTs erforderlich ist, spielt dessen chemische Stabilität eine entscheidende Rolle. Für die Entfernung amorpher Kohlenstoffbestandteile werden CNTs thermisch unter oxidierenden Bedingungen behandelt. In der Literatur wird berichtet, dass die typische Oxidationstemperatur von amorphem Kohlenstoff bei etwa $330\text{ }^\circ\text{C}$ liegt [188]. SHAHVERDI ET AL. [189] identifizierten die Oxidationstemperatur von amorphen Kohlenstoff bei $320\text{ }^\circ\text{C}$. Die typischen Temperaturen für oxidative Behandlungen liegen jedoch im Bereich von $225 - 760\text{ }^\circ\text{C}$ [182].

Physikalische Methoden, die eher selten zur Aufreinigung von CNT-Rohmaterial eingesetzt werden, sind bspw. Filtration, Chromatographie und Zentrifugierung [190]. Diese Verfahren trennen die CNTs von größeren Materialansammlungen, allerdings nicht von den Nanopartikeln. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von Ultraschall, um eine bessere Dispergierung von CNT-Agglomeraten zu erhalten.

2.3 Anwendungen von CNTs und CNFs in Membrantechnik und Katalyse

CNTs und CNFs zeichnen sich durch ein variables Eigenschaftsportfolio aus, woraus eine universelle Verwendbarkeit abgeleitet werden kann. Maßgeblich für die Anwendung in der Membrantechnik und Katalyse sind die hohe spezifische Oberfläche, die Porosität und die chemische Resistenz gegenüber einer Vielzahl von Medien.

2.3.1 Membranbegriff und Anwendung

GOEDECKE [191] definiert den Membranbegriff wie folgt: „Hier soll unter ‚Membran‘ ein flächiges Gebilde geringer Dicke verstanden werden, an welches zwei fluide Phasen angrenzen. Die Membran hat die Eigenschaft, beim Vorliegen einer treibenden Kraft, eines Gradienten des chemischen Potentials, nur einen selektiven Transport von Materie, von Partikeln, Molekülen und Ionen von der einen in die andere Phase zuzulassen.“

Diese Definition beschränkt sich jedoch nicht nur auf flächige Gebilde, sondern kann durch verschiedene Formen wie Rohre und Kapillaren ergänzt werden. Bei Betrachtung unserer näheren Umgebung, speziell der Welt von Flora und Fauna, sind Membranen allgegenwärtig. Menschen, Tiere und Pflanzen bestehen in ihren kleinsten Bausteinen aus Zellen, die über eine Zellwand verfügen. Je nach Zelltyp können über diese Zellwände unterschiedliche Stoffwechseltransportprozesse realisiert werden. Besonders der Mensch besitzt eine Vielzahl von Membranen, wie bspw. die menschliche Haut, die Lungenbläschen oder diverse Schleimhäute im Verdauungstrakt, die zur Aufnahme von Nährstoffen dienen.

Die Verfahren der Membrantechnik sind so vielseitig wie deren Anwendungsfelder. Allerdings macht der Einsatz einer Membran nur Sinn, wenn diese für den gewünschten Prozess eine ausreichend hohe Selektivität und eine entsprechend hohe Permeanz aufweist, so dass deren Verwendung gegenüber alternativen Trennverfahren aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten gerechtfertigt ist.

Je nach Trennaufgabe werden unterschiedliche Membranen eingesetzt. Grundsätzlich lassen sich Membranen bzgl. ihrer Morphologie in poröse und dichte Membranen und werkstoffseitig in organische und anorganische Werkstoffe (Keramik, Glas oder Metall) unterteilen. Nach der Konvention der IUPAC (International Union of Pure and Applyed Chemistry) werden die Poren nach ihrer Größe in folgende drei Bereiche unterteilt:

Tab. 2: Einteilung von Porengrößenbereichen anhand des Porendurchmessers [192]

Makroporenbereich	Porendurchmesser > 50 nm
Mesoporenbereich	2 nm < Porendurchmesser < 50 nm
Mikroporenbereich	Porendurchmesser < 2 nm

In **Tab. 3** sind einige ausgewählte heute in Anwendung befindliche Membranprozesse, deren Triebkräfte und Anwendungen zusammengefasst.

Tab. 3: Auswahl von heute sich in Anwendung befindlichen Membranprozessen in Anlehnung an [193]

Membranprozess	Phasen	Triebkraft	Membrantyp	Anwendung
Gaspermeation	g/ g	Druckanhebung feedseitig 80 bar oder Druckabsenkung permeatseitig (Partialdruckdifferenz)	Polymer- membranen (bspw. PDMS) anorganische Membranen (bspw. Zeolithe)	Trennung: H ₂ / N ₂ CO ₂ / CH ₄ O ₂ / N ₂
Nanofiltration	fl/ fl	Δp bis 60 bar	Asymmetrische LDM mit ionogenen Gruppen Keramische Nanofiltrations- membran	Fraktionierung von gelösten Stoffen in wässriger Lösung Reinigung aggressiver Abwässer
Ultrafiltration	fl/ fl	Δp bis 10 bar	Asymmetrische Porenmembran	Konzentrieren, Fraktionieren und Reinigen makro- molekularer wässriger Lösungen

Die angegebenen Triebkräfte sind dabei als Sonderfälle zu betrachten, da sie einer dabei allgemeingültigen Triebkraft, der Differenz des chemischen Potentials, zugeordnet werden. Die druckgetriebenen Membranverfahren, bei denen die Triebkraft für den Separationsprozess durch die Druckdifferenz über die Membran realisiert wird, sind die am weitesten verbreiteten Verfahren [194].

Wird die Einteilung nach ihrem Aufbau vorgenommen, wird in symmetrisch und asymmetrisch unterschieden. Eine symmetrische Membran weist über den gesamten Membranquerschnitt eine homogene Porenstruktur und -größe auf. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei den

asymmetrischen Membranen um eine Kombination aus einem porösen Substrat und einer sich darauf befindlichen trennaktiven Schicht. Häufig werden Zwischenschichten abnehmender Porengröße verwendet, um sehr dünne Membranschichten zu ermöglichen. Substrat und Zwischenschichten werden als Träger für die Membran bezeichnet.

Gegenüber dem Träger verfügt die trennaktive Schicht über eine deutlich höhere Materialvielfalt. Je nach Trennaufgabe können werkstoffseitig unterschiedliche trennaktive Schichten aufgebracht werden. Dazu zählen Werkstoffe aus Oxidkeramik wie bspw. TiO_2 [195], Zeolithe [196], polymerabgeleitete Schichten [197, 198], auf Kohlenstoff basierende Materialien [199] und Metalle wie bspw. Palladium [200].

2.3.2 CNT-basierte Membranen

Aufgrund ihres Eigenschaftsportfolios gelten CNTs als vielversprechend für eine Nutzung als Membran. Neben der herausragenden elektrischen und thermischen Leitfähigkeit und den mechanischen Festigkeitswerten ist die sehr hohe spezifische Oberfläche, verknüpft mit einem hohen Aspektverhältnis, von großer Bedeutung. Darüber hinaus kann eine Modifizierung der strukturellen Eigenschaften der Röhren vorgenommen werden (Heteroatome, Funktionalisierung), womit sich der Oberflächencharakter gezielt einstellen lässt. Es existieren eine Reihe von experimentellen als auch theoretischen Arbeiten, die sich mit der Verwendung von CNTs als Membranmaterial beschäftigen [19, 201–204]. Es zeigte sich vor allem, dass durch die Röhren ein extrem schneller Wassertransport realisiert werden kann, der um vier bis fünf Größenordnungen höher liegt als in Materialien mit vergleichbarer Porengröße [205]. Neben der ungewöhnlich hohen Transportrate an Wasser sind ebenso funktionale Eigenschaften wie Selbstreinigung und Antifouling für die Wasseraufbereitung von Interesse [18]. SWCNTs und MWCNTs wurden bereits für die Wasserentsalzung verwendet [206, 207]. Darüber hinaus ist eine Anwendung derartiger Strukturen im Medizinbereich zur Entfernung von Coli-Bakterien aus Wasser erfolgreich erprobt worden [208]. MAJUMDER und AJAYAN unterscheiden zwischen vier Arten CNT-basierter Membranen (vgl. **Abb. 7**). Der erste Ansatz basiert auf der Abscheidung von CNT-Strukturen in Poren definierter Größe in anodisiertem Al_2O_3 als Substratmaterial.

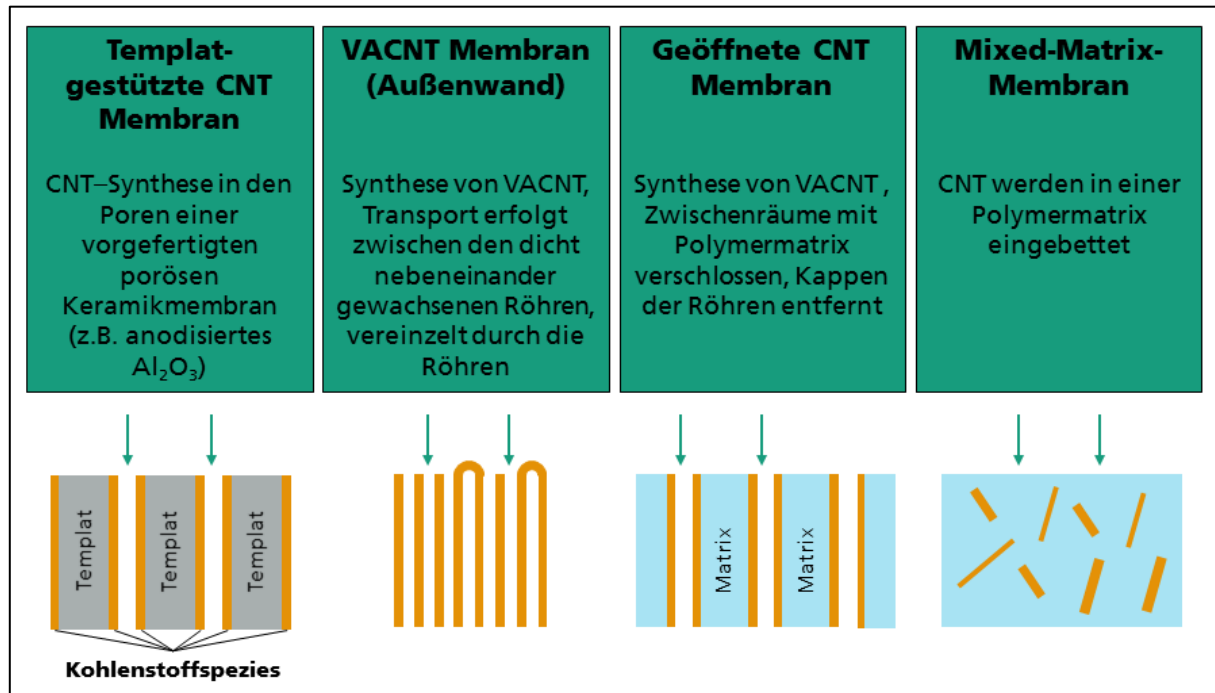


Abb. 7: Klassifizierung CNT-basierter Membranen in Anlehnung an [209].

Dieses Verfahren erlaubt eine gezielte Einstellung der Porendimensionen [209]. Aufgrund der definierten Porenstruktur können derartige Materialsysteme einen Beitrag zur Aufklärung des Transportmechanismus und der Sorptionseigenschaften liefern [210].

Bei VACNT-Membranen handelt es sich um vertikal zur Substratoberfläche ausgerichtete CNTs, die einen definierten Abstand zu einander haben. Moleküle diffundieren an der Außenseite der vertikal ausgerichteten Röhren entlang, wobei die Röhren zum Teil geöffnet vorliegen. Dadurch ist die Diffusion nicht auf die Außenseite der Röhren beschränkt, sondern kann ebenso durch das Röhreninnere stattfinden. Den größtenbestimmenden Schritt stellt dabei der Abstand zwischen den ausgerichteten Röhren dar. Die Porengröße dieser Membranen wird mit 40 - 100 nm angegeben [209]. Ein weiterer Ansatz besteht darin, die Zwischenräume der vertikal ausgerichteten Röhren mit einer Matrix zu verschließen und die Kappen der Nanoröhren zu entfernen. Dadurch wird sichergestellt, dass der Transport ausschließlich über das Röhreninnere erfolgt. Die letzte Variante wird über das Einmischen von CNTs in eine Polymermatrix realisiert. Es handelt sich dabei um eine Kombination aus fester (dispenser) Phase in Kombination mit einer kontinuierlichen Polymermatrix, wodurch derartige Membrantypen als Mixed-Matrix-Membranen (MMM) bezeichnet werden [211]. Diese Membrantypen finden u. a. Anwendung in der Gastrennung bspw. bei der Trennung von H_2/CH_4 [20, 212] und CO_2/N_2 [213].

2.3.3 CNTs und CNFs in der Katalyse

Die Katalyse stellt ein Schlüsselgebiet in der chemischen Reaktions- und Verfahrenstechnik dar. Es existiert eine Vielzahl an Reaktionen, die für die chemische Industrie eine hohe Relevanz besitzen mit dem Ziel, diese mit möglichst hohen Umsätzen, Ausbeuten und hohen Selektivitäten zu realisieren. Der Einsatz von Nanomaterialien als Katalysatorträger, speziell der von Kohlenstoff-Nanoröhren, bietet nach SERP und CASTILLEJOS [214] folgende Vorteile:

- Hohe Strukturreinheit, wodurch eine Katalysatorvergiftung vermieden wird
- Thermische Stabilität
- Elektrische Leitfähigkeit
- Mechanische Festigkeit
- Einflussnahme auf makroskopische Gestalt des Trägers
- Möglichkeit, die Wechselwirkung zwischen Katalysator und Träger zu verbessern und dadurch direkt die katalytische Aktivität und Selektivität zu beeinflussen
- Hohe Anpassungsfähigkeit hinsichtlich der Dispersion der aktiven Phase

CHAMBERS ET AL. [215] untersuchten die Dehydrierung von 1-Buten zu 1,3-Butadien an geträgerten Nickelkatalysatoren. Untersuchungsgegenstand war das katalytische Verhalten von Nickel auf unterschiedlichen Supporten, speziell CNFs, Aktivkohle und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Es zeigte sich, dass die katalytische Reaktivität nicht direkt mit der Partikeldispersion in Zusammenhang steht. Die Partikelgröße war auf oxidischem Support um den Faktor fünf kleiner als auf CNFs, obwohl diese aktiver waren. CHAMBERS ET AL. [215] deuten an, dass das unterschiedliche Verhalten der Katalysatorsysteme von den morphologischen Gegebenheiten der Metallpartikel, welche durch die chemischen und strukturellen Eigenschaften der Supporte beeinflusst werden, stammen. YOON ET AL. [216] analysierten die Hydrierung von Benzen zu Cyclohexan an Platin, Rhodium und bimetallic Katalysatoren, die auf CNT-Supporten appliziert wurden. Sie beobachteten, dass die katalytische Aktivität an CNT-geträgerten Pt-Rh-Katalysatoren am höchsten ist, gefolgt von Platin, Rhodium, Gold und Palladium. ZHANG ET AL. [217] verglichen Pd-Katalysatoren auf unterschiedlichen Supporten (MWCNTs, Aktivkohle und Zeolith-Y) in der Flüssigphasenkatalyse, speziell bei der Hydrierungsreaktion von Benzen zu Cyclohexan. Sie konnten zeigen, dass die katalytische Aktivität durch Verwendung von Pd gefüllten MWCNTs im Gegensatz zu Pd/ Aktivkohle und Pd/ Zeolith-Y unter gleichen Versuchsbedingungen gesteigert werden konnte. Als Ursache wird weniger die hohe spezifische Oberfläche der MWCNTs diskutiert, sondern viel mehr die Porosität der Röhren. Anhand dieser Mikroporen

und der vorhandenen Kapillarwirkung ist es der Flüssigkeit möglich, in die Röhren einzudringen. Weitere Ursachen liegen in der elektrischen Leitfähigkeit der Röhren (Elektronentransfer) und deren Struktur, die einen sehr hohen Kristallinitätsgrad aufweisen kann [217]. Andere Hydrierungsreaktionen unter Verwendung von Kohlenstoff-Nanofilamenten sind bspw. Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Methanol (Pd-ZnO/ MWCNT) [218], Hydrierung von Ethin zu Ethen (Pd/ MWCNT) [219], Hydrierung von Croton-Aldehyd zu Croton-Alkohol (Ni/ CNF) [220], Teilhydrierung von Phenylacetylen zu Styren (Pd/ MWCNT, Pd/ Aktivkohle, Carbon Black) [221].

Eine weitere großtechnisch bedeutende Reaktion ist die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol. Industriell wird die thermische Dehydrierung von Ethylbenzol über einen auf Eisenoxid basierenden Katalysator, der mit unterschiedlichen Promotoren versehen ist, im Temperaturbereich von 540 - 650 °C realisiert [222]. Diese Reaktion ist endotherm und weist Umsätze von 65 - 70 % auf, wobei die Selektivität 95 % beträgt [223]. Es hat sich gezeigt, dass nicht der Metalloxydkatalysator die katalytisch aktive Phase ist, sondern die sich darauf oberflächlich abgeschiedene Kohlenstoffschicht [224]. SCHRAUT ET AL. [225] untersuchten die abgeschiedenen Kohlenstoffspezies und konnten Chinone/ Hydrochinone und/ oder Aroxyl-/ Phenolgruppen als katalytisch aktive Zentren identifizieren. Dadurch sind kohlenstoffbasierte Nanomaterialien für diese katalytische Reaktion interessant geworden. Die katalytische oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol (ODEB, **O**xidative **D**ehydrierung von **E**thyl**b**enzol) wurde bereits mit beachtlichen Ergebnissen gezeigt. ZHAO ET AL. [226] testeten CNFs mit unterschiedlichen Strukturen in der ODEB zu Styrol. Sie fanden heraus, dass für die katalytische Aktivität der CNFs zum einen das Verhältnis zwischen prismatischen Ebenen und den Basalebenen und zum anderen die hohe Verfügbarkeit über die Ecken verknüpfter basischer Gruppen entscheidend ist. Für weitere Ausführungen bzgl. der Reaktion an Kohlenstoff-Nanofilamenten zugrunde liegenden Mechanismus wird auf Referenz [227] verwiesen. Weitere ausführliche Untersuchungen zu oxidativen Dehydrierungsreaktionen an Kohlenstoffmaterialien, insbesondere an Kohlenstoff-Nanoröhren und Kohlenstoff-Nanofasern, sind in [228–234] zu finden.

3. Experimenteller Teil

3.1 Aufbau der Trägermaterialien

Die Arbeit behandelt primär die Entwicklung von Kohlenstoff-Nanofilament-Schichten, die auf rohrförmigen asymmetrisch aufgebauten mehrschichtigen Trägern mit definierter Porosität appliziert wurden. Als Substrate wurden Einkanalrohre (EKR) verwendet mit einer Länge von 105 mm, einem Innendurchmesser von 7 mm und einem Außendurchmesser von 10 mm. Das Substrat bestand aus α - Al_2O_3 mit einer mittleren Porengröße von $3\text{ }\mu\text{m}$. Der asymmetrische Schichtaufbau auf dem Substrat wurde durch ein Tauchbeschichtungsverfahren (Schlickerbeschichtung) realisiert. Die Porosität jeder weiteren Zwischenschicht, welche ebenfalls aus α - Al_2O_3 bestand, lässt sich durch Einsatz definierter Partikelgrößen und einer definierten Temperaturbehandlung gezielt einstellen. Die letzte Schicht (typischerweise: γ - Al_2O_3) mit der kleinsten Porengröße wurde durch ein Sol-Gel Verfahren aufgebracht. In **Abb. 8** ist ein derartiger Schichtaufbau schematisch dargestellt, woraus eine Abnahme der Schichtdicke mit kleiner werdender Porengröße hervor geht.

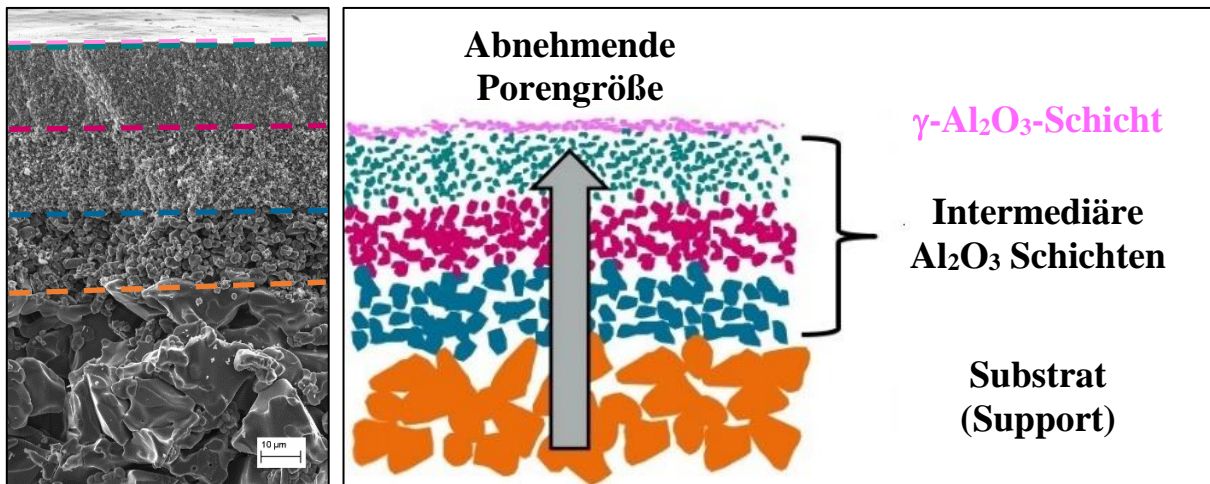


Abb. 8: Beispielhafter Aufbau der keramischen Träger (von unten nach oben) nach [235]: **Substrat:** Al_2O_3 (mittlere Porengröße: $3\text{ }\mu\text{m}$), **Schicht I** (mittlere Porengröße: $0,8\text{ }\mu\text{m}$), **Schicht II** (mittlere Porengröße: $0,2\text{ }\mu\text{m}$), **Schicht III** (mittlere Porengröße: $0,07\text{ }\mu\text{m}$), **Schicht IV** ist die abschließende Schicht (γ - Al_2O_3).

Für die Vermeidung von Leckagen, insbesondere bei der Messung von Gaspermeanzen, wurden die Rohre an den Enden nach Aufbringen der $0,07\text{ }\mu\text{m}$ α - Al_2O_3 -Schicht mit einer Abdichtung versehen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Träger besaßen den gleichen Grundaufbau und unterschieden sich lediglich in der zuletzt aufgetragenen Schicht, was sowohl morphologische als auch physikalische und chemische Eigenschaftsunterschiede mit sich brachte. In Abhängigkeit von der Materialauswahl der letzten Schicht unterschieden sich die mittleren Porengrößen. Die

γ - Al_2O_3 -Schicht besaß eine mittlere Porengröße von 1,5 – 3,0 nm, mit ZrO_2 wurden 3 nm erreicht. Es sei angemerkt, dass sich dieser Schichtaufbau nicht nur auf die Innenseite dieser Einkanalrohre beschränkte, sondern auch auf die Außenseite übertragen ließ. Außenbeschichtete Träger sind grundsätzlich druckstabiler, allerdings auch schwieriger zu handhaben. Der Grund dafür lag zum einen in den sehr geringen Schichtdicken und zum anderen in der damit verbundenen Sensibilität der Schichten gegenüber mechanischen Einwirkungen. Durch Verwendung verschiedener Materialien lassen sich Schichtdicke, Porosität und Porengröße der Träger in einem weiten Bereich einstellen.

3.2 Untersuchungen zur chemischen Stabilität der Träger

Da sich die Kohlenstoff-Nanofilamente überwiegend auf der Innenseite der Rohre befanden, spielt die chemische Stabilität der letzten Schicht eine entscheidende Rolle. Damit in Verbindung steht zum einen die Möglichkeit, die Katalysatorpartikel zu entfernen und zum anderen die Gegebenheit, eine Funktionalisierung an den Röhren vorzunehmen ohne den Träger zu schädigen.

Aus diesem Grund wurde der Einfluss von 6 M HCl (Merck), 6 M HNO_3 (Merck), 6 M H_2SO_4 (Merck), 6 M NaOH (VWR) und 6 M KOH (Merck) auf die Porengrößenverteilung und Massenbilanz (Stabilität) der Träger untersucht.

Für die Untersuchung wurden jeweils zwei Träger derselben Charge (Doppelbestimmung) gewählt und bis zur Massekonstanz im Trockenschrank bei einer Temperatur von 120 °C (γ - Al_2O_3) und 170 °C (ZrO_2) unter Luftatmosphäre getrocknet, ausgewogen und mittels Permporosimetrie (vgl. S. 48) vermessen. Anschließend wurden die Träger für 1 h in das entsprechende Medium eingelegt und bei einer Temperatur von 80 °C behandelt. Es schloss sich ein Ausspülen und Neutralisieren an. Die Auswaage der Proben erfolgte nach Trocknung im Trockenschrank bei 120 °C bzw. 170 °C für 2 h, wo eine Massekonstanz erreicht wurde. Die Träger wurden erneut mittels Permporosimetrie untersucht. Danach wurden die Proben nochmals im entsprechenden Medium für 1 h bei 80 °C behandelt (in Summe 2 h), neutralisiert, getrocknet, ausgewogen und mittels Permporosimetrie vermessen.

3.3 Belegung poröser keramischer Träger mit Katalysatorpartikeln

Für das Wachstum von Kohlenstoff-Nanofilamenten mittels CVD-Verfahren wurden Katalysatoren verwendet, die oberflächlich möglichst feindispers verteilt sein sollten. Hierbei boten sich überwiegend Übergangsmetalle und deren Mischungen, aber auch Edelmetalle an. Neben der Art und Größe der verwendeten Katalysatorpartikel hat die Art der Kohlenstoffquelle Einfluss auf das daraus entstehende Produkt [114]. ERMAKOVA ET AL. [236] zeigten, dass Eisen in Form von Bulkmaterial das Wachstum von Kohlenstofffilamenten nicht katalysiert, in dispergierter Form jedoch sehr gut. Für die Katalysatoraufbringung wurden stets Träger verwendet, die im Trockenschrank bei einer Temperatur von 120 °C bzw. 170 °C für mindestens 2 h getrocknet, in einem Exsikkator abgekühlt und in einem Exsikkatorschrank unter Stickstoffatmosphäre gelagert wurden. Dadurch sollte der Einfluss oberflächlich gebundener Wassermoleküle minimiert werden.

Da es sich bei den verwendeten Substraten um graduiert poröse Mehrschichtsysteme handelte, wurden bevorzugt nasschemische Methoden zur Katalysatoraufbringung verwendet. Das hatte zur Folge, dass sich über dem Trägerquerschnitt in Abhängigkeit von der Porengröße eine Kapillarwirkung einstellte, so dass eine Verdunstungsfront entstand. In Folge dieser schieden sich die feinsten im Lösemittel gelösten Bestandteile (Metallspezies) in derjenigen Schicht ab, die über die kleinste Porengröße verfügte.

3.3.1 Belegung der Trägerinnenseite mit Palladiumpartikeln

Bei diesem Verfahren wurden die Träger mit einer Metallsalzlösung befüllt. Der Einsatz des zu verwendeten Lösemittels war dabei an bestimmte Bedingungen geknüpft. Dazu zählten die ausreichend hohe Löslichkeit des Metallsalzes (Palladium(II)-Acetat, Merck) und die möglichst feine Dispersion der Pd-Partikel. Zu Beginn wurden fünf verschiedene Lösemittel untersucht. Dazu zählten Aceton (97 %, Biesterfeld), Isopropanol (99,9 %, Roth, Abk. Isoprop.), 1-Methoxy-2-Propanol (> 98 %, Merck, Abk. 1M-2P), Toluol (99,9 %, Roth) und Tetrahydrofuran (> 99 %, Merck, Abk. THF). Die allgemeine Vorgehensweise für das Aufbringen der Palladiumpartikel lässt sich wie folgt beschreiben:

- (1) Berechnung des Molanteils an Pd aus Pd(II)-Acetat und Normierung auf die geometrische Trägerinnenfläche (20,89 cm²)⁴
- (2) Einwaage einer definierten Menge Pd(II)-Acetat mittels Präzisionswaage (Sartorius LA 310S) in Rollrandgläschen
- (3) Zugabe von ca. 3,6 ml Lösemittel, Homogenisieren mittels Magnetrührplatte für ca. 2 h bei 500 U/min
- (4) Einseitiges Verschließen des getrockneten Trägers mit einem Polymerstopfen
- (5) Befüllen des Trägers mit der Salzlösung und Verschließen der anderen Trägerseite mit einem Polymerstopfen
- (6) Rotierende Trocknung der befüllten Träger (mit 18 U/min) auf einem Rollenmischer (Stuart, SRT 6D) unter Luftatmosphäre und bei Raumtemperatur (über Nacht)
- (7) Optional: Thermische Nachbehandlung bei 250 °C unter N₂ für 5 h, Aufheizrate: 1 K/min in einem Rohrofen (Gero, F250-750/13).

Während des Trocknungsschrittes dampfte das eingefüllte Lösemittel nach außen durch die im Träger befindlichen Poren ab. Durch dieses Verfahren wurde gewährleistet, dass sich alle Palladiumpartikel auf bzw. im Träger abschieden. Nach dem Trocknungsprozess wurde die Masse bestimmt. Die thermische Nachbehandlung erfolgte bei einer Temperatur von 250 °C für 5 h unter Stickstoffatmosphäre. Der Wahl der niedrigen Aufheizrate von 1 K/min, sofern sich eine thermische Nachbehandlung an die Präparation anschloss, lagen Untersuchungen von GALLAGHER und GROSS zu Grunde. Sie untersuchten u. a. das Zersetzungsverhalten von Pd(II)-Acetat in Stickstoffatmosphäre in Abhängigkeit der Aufheizgeschwindigkeit. Sie fanden heraus, dass sich die Zersetzungstemperatur mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen verschiebt [237].

⁴ Die Länge der Träger beträgt 105 mm und der Innendurchmesser 7 mm. Nach Abzug der Länge der zum Verschließen erforderlichen Polymerstopfen von 10 mm, errechnet sich die mit Pd benetzte Zylindermantelfläche mit einer resultierenden Länge von 95 mm.

3.3.2 Belegung der Trägerinnen- und außenseite mit Eisenpartikeln

Bei der Untersuchung der eisenkatalysierten Kohlenstoff-Nanofilament-Synthese wurden ausschließlich Substrate mit einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht verwendet. Für das Aufbringen des Eisenkatalysators wurden unterschiedliche Verfahren erprobt.

a) Tauchbeschichtung (Dip-Coating) mit wässriger Eisensalzlösung

Für die Tauchbeschichtung wurden unterschiedliche Stammlösungen (siehe **Tab. 4**) mit definierten Konzentrationen an Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat (Merck) hergestellt. Die gewählten Massen an Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat sollten zum Verfahren der Katalysatorbelegung mit Palladium vergleichbare Katalysatorkonzentrationen realisieren. Nach Vorlage einer definierten Menge an Metallnitrat-Hydrat in ein Rollrandglas wurden stets 32 ml destilliertes Wasser hinzu gegeben. Im Anschluss wurde die Lösung für mindestens 2 h bei Raumtemperatur mit Hilfe einer Magnetrührplatte gerührt. Für den Beschichtungsvorgang sind die unverschlossenen Träger für 10 s vollständig in die Lösung getaucht und an Luft angetrocknet worden. Danach schlossen sich ein weiterer Trocknungsschritt unter Rotation (Rollenmischer, 18 U/min) und eine thermische Nachbehandlung bei 400 °C unter Stickstoff- oder Luftatmosphäre an, bei der sich die Nitrats zersetzen. Das Auswiegen der Träger vor dem Tauchen (m_{roh}) und nach dem Kalzinieren (m_{kalz}) ermöglichte die Bestimmung der abgeschiedenen Eisen(III)-Oxidmenge (siehe Gl. 9). Mit diesem Verfahren wurden sowohl innenbeschichtete als auch außenbeschichtete Träger belegt.

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = m_{\text{kalz}} - m_{\text{roh}} \quad \text{Gl. 9}$$

Tab. 4: Herstellung eisensalzhaltiger Stammlösungen für die Tauchbeschichtung von innen- und außenbeschichteten Trägern bezogen auf 32 ml Lösung

Nr. der Stammlösung	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ -Masse [g]
1	1,28
2	2,56
3	5,12
4	10,24

Für die Bestimmung der vorliegenden Oxidphase auf der Trägeroberfläche wurde das Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat in einem Korundtiegel unter den gleichen Bedingungen thermisch behandelt und anschließend mit PXRD (Pulverröntgendiffraktometrie) hinsichtlich des

Phasenbestandes untersucht. Eine Bestimmung der auf dem Träger befindlichen Stoffmenge an Eisen erforderte eine vollständige Zersetzung der Nitratverbindungen und eine möglichst exakte Phasenzusammensetzung der verbleibenden Metalloxidphase (Röntgendiffraktogramm **Abb. 93** im Anhang). SHAHEEN und HONG [238] untersuchten das Zersetzungsverhalten von Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat thermogravimetrisch in Luftatmosphäre. Sie zeigten, dass ab einer Temperatur von 400 °C keine signifikante Masseänderung mehr auftritt und das verbleibende Produkt röntgenographisch dem Fe_2O_3 (Hämatit) zugeordnet werden konnte. Selbiges Verhalten konnte durch thermogravimetrische Untersuchungen unter Stickstoffatmosphäre gezeigt werden (Thermogramm **Abb. 96** und **Abb. 97a** im Anhang).

Aus den vier Stammlösungen und Verwendung von jeweils zwei Trägern (Doppelbestimmung) wurde ein lineares Modell entwickelt, was eine Abschätzung der sich auf dem Träger befindlichen Stoffmenge an Eisen in Abhängigkeit der Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat Einwaage in der Stammlösung zuließ (**Abb. 9**).

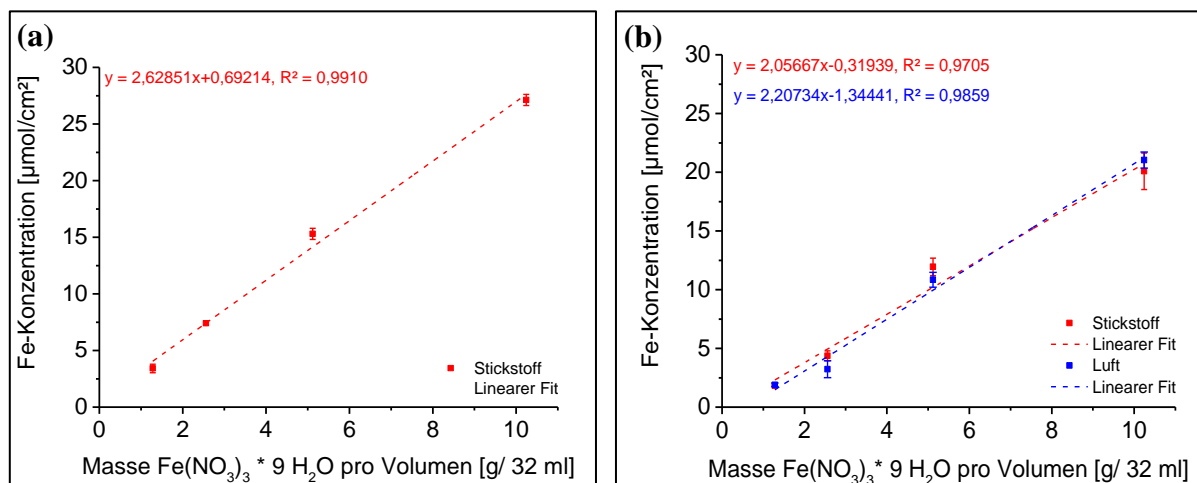


Abb. 9: (a) Berechnete Fe-Konzentration aus der Massendifferenz nach thermischer Behandlung in Stickstoffatmosphäre bei 400 °C auf der Innenseite eines EKR mit einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht in Abhängigkeit von der verwendeten Stammlösung. (b) Berechnete Fe-Konzentration auf der Außenseite eines EKR mit einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht unter Stickstoffatmosphäre und im Vergleich in Luftatmosphäre nach thermischer Behandlung bei 400 °C.

Es zeigte sich, dass die Tauchdauer der Träger in der Stammlösung auf die abgeschiedene Menge an Eisen keinen Einfluss hat. Darüber hinaus konnte dargestellt werden, dass eine thermische Behandlung unter Luft- und Stickstoffatmosphäre gravimetrisch zu keinen signifikanten Unterschieden führte (siehe **Abb. 9b**).

b) Sol-Gel Präparation

Wie bereits erwähnt, wird die letzte aufzubringende Schicht mittels Sol-Gel Verfahren aufgebracht. Im Fall der γ - Al_2O_3 -Beschichtung wurde ein Böhmit-Sol (Feststoffgehalt an Al_2O_3 von 1,36 Ma.-%) verwendet. Dieses Sol wurde mit unterschiedlichen Mengen an Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat gemischt (**Tab. 5**). Die Angaben des Fe_2O_3 -Gehaltes beziehen sich stets auf 64 g Sol.

Die innenseitige Beschichtung der Träger erfolgte mit einer Spritze (Braun). Dafür wurden die Träger vertikal an einer Stativklemme befestigt und am oberen und unteren Ende mit einem Silikonschlauch versehen. Im Anschluss wurde die Spritze mit der Beschichtungslösung befüllt, diese von Lufteinschlüssen befreit und am unteren Schlauchende befestigt. Die Beschichtungslösung wurde danach innenseitig von unten durch den Träger eingefüllt bis sie am oberen Schlauchende zu erkennen war. Die Lösung wurde für eine definierte Beschichtungszeit (t_{BZ}) von 1 min im Träger gehalten und danach wieder vorsichtig abgezogen, um eine homogene Schichtdicke zu realisieren. Nach einem 24 stündigen Trocknungsschritt an Luft wurden diese Rohre bei 500 °C kalziniert, ausgewogen und charakterisiert.

Tab. 5: Einwaagen von Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat und die sich daraus ergebenden Feststoffgehalte an Eisen(III)-Oxid

Bezeichnung	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ - Einwaage [g]	Fe_2O_3 -Gehalt im Sol [Ma.-%]
$\text{Al}_{\text{UF}} 364\text{H}/3$	1,28	0,39
$\text{Al}_{\text{UF}} 364\text{H}/2$	2,56	0,76
$\text{Al}_{\text{UF}} 345\text{-}346\text{H}/3$	5,12	1,46
$\text{Al}_{\text{UF}} 345\text{-}346\text{H}/4$	15,36	3,83

c) Bindergestützte Präparation

Bei dieser Art der Katalysatorbelegung wurden zunächst auf Polyvinylalkohol (PVA) basierende wässrige Lösungen hergestellt (3 Ma.-% und 6 Ma.-%). Die Lösungen wurden für 4 h auf einer Rührplatte bei 500 U/min homogenisiert und anschließend durch ein Metallsieb (0,45 μm Maschenweite) abfiltriert, um die Bildung von Agglomeraten zu vermeiden. Es wurden unterschiedliche Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat Gehalte zu stets 31 g Binderlösung hinzu gegeben. Neben der PVA-Konzentration wurde die Beschichtungszeit ($t_{BZ} = 1$ min und $t_{BZ} = 3$ min) bei der 3 Ma.-% PVA-Lösung variiert. Für die 6 Ma.-% Lösung wurde eine $t_{BZ} = 1$ min verwendet. Die innenseitige Beschichtung erfolgte analog zur Sol-Gel Präparation.

Im Anschluss erfolgte ein Trocknungsschritt für 24 h unter Luft. Für die sich angliedernde thermische Nachbehandlung wurde ein Muffelofen verwendet, in dem die Proben bei 500 °C für 1 h unter Luftatmosphäre kalziniert wurden.

3.3.3 Floating-Catalyst-Methode

Die Floating-Catalyst-Methode stellt ein etabliertes Verfahren zur Synthese vertikal ausgerichteter CNTs dar. Anhand dieses Verfahrens wurden auf der Trägerinnenseite (γ -Al₂O₃) VACNTs abgeschieden. Die Versuche wurden am Institut für Chemie und Biotechnik an der Technischen Universität Ilmenau durchgeführt. Hierfür wurde ein Horizontalofen (Heraeus) mit einem innenliegenden Quarzglasrohr (i. D. = 10 mm) verwendet. Als Trägergas diente Argon mit einem mittleren Fluss von 2 l_n/min. Der Precursor wurde mittels Spritzenpumpe und einem konstanten Fluss von 10 ml/h orthogonal zum Trägergasstrom nach Erreichen der Synthesetemperatur eingesprüht. Die genauen chemischen Zusammensetzungen der Precursoren sind in **Tab. 6** beschrieben. Es wurden folgende Chemikalien verwendet: Ferrocen (VWR, 99 %), Cyclohexan (VWR, 99,9 %), Acetonitril (VWR, 99,9 %), Ethanol (VWR, 96 %) und Borsäure (VWR, zur Analyse).

Tab. 6: Syntheseparameter zur Herstellung von VACNTs auf der Innenseite von γ -Al₂O₃-Trägern

Proben- bezeichnung	Synthesetemperatur [°C]	Precursor	Eingesprühtes Precursorvolumen [ml]
CN002_TUI	850	1 % Ferrocen in Acetonitril	3
CN003_TUI	900	1 % Ferrocen in Cyclohexan	3
CN004_TUI	900	2 % Ferrocen in Cyclohexan	3
CN005_TUI	900	3 % Ferrocen in Cyclohexan	3
CN006_TUI	800	1 % Ferrocen, 1 % Borsäure in Ethanol	20

Mit Stickstoff dotierte Nanoröhren wurden durch Einsatz von Ferrocen in Acetonitril hergestellt. Die Synthese von Bor-dotierten Röhren erfolgte unter Verwendung von Ferrocen, Ethanol und Borsäure. Diese Nanoröhren wurden im Anschluss an die Synthese einer Säurebehandlung (HCl) unterzogen, um die Kappen zu entfernen. Dadurch lagen die CNTs im

geöffneten und größtenteils von Boroxid, Borsäure und Katalysator befreitem Zustand vor. Anhand von XPS-Untersuchungen (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) konnte der Einbau von Bor als Heteroatom in die Röhrenstruktur nachgewiesen werden. In Hinblick auf Herstellung und Charakterisierung dieser Röhren wird auf Referenz [239] verwiesen.

3.4 Beschreibung der CVD-Anlage, FTIR-Peripherie und Auswertungsmethodik

Im folgenden Kapitel werden die CVD-Apparatur und die Methodik vorgestellt, die für die Auswertung der Versuche Anwendung fanden.

3.4.1 Aufbau der CVD-Anlage und Messtechnik

Die CVD-Versuchsanlage bestand aus einem Vertikalofen (Nabertherm) und einem sich im Ofen befindlichen Quarzglasrohr. Die CVD-Apparatur befand sich in einer Einhausung, die mit einem Gassensor für brennbare Gase ausgestattet war und über eine aktive Absaugung verfügte, um einerseits das Auftreten von Stäuben zu unterbinden und andererseits aus sicherheitstechnischen Gründen. Die für die Versuche verwendeten keramischen Träger wurden entlang des aus dem Reaktor ausgebauten Reaktorrohres eingeführt und in der temperaturkonstanten Zone des Ofens appliziert. Da es sich um einen Vertikalofen handelt, wurde zur Halterung der Proben ein Inertmaterial (Mineralwolle) benutzt. Für die Versuche wurden verschiedene Trägergase mit folgenden Spezifikationen verwendet: Stickstoff (Linde, 99,8 %) und Wasserstoff (Air Liquide, 99,999 %). Für den Wachstumsprozess der Kohlenstoff-Nanofilamente kamen zwei unterschiedliche kohlenstoffhaltige Reaktionsgase, Methan (Air Liquide, 99,5 %) und Ethylen (Air Liquide, 99,9 %) zum Einsatz. Die Dosierung aller Gase in den Reaktor erfolgte mittels Massendurchflussregler (MFC, Brooks Instruments, S5850 Delta Series). Die Steuerung der verwendeten MFCs erfolgte anhand einer eigenen dafür programmierten Software (Fraunhofer IKTS, MFC Control). Der Aufbau der CVD-Anlage ist in **Abb. 10** schematisch dargestellt. Das Gasgemisch, das in den Reaktor geleitet wurde, wurde vorher durch Mischen unterschiedlicher Volumenanteile der entsprechenden Gase durch MFCs bereitgestellt und über eine Gesamtgasleitung dem Reaktor zugeführt. Die Probe befand sich zum Zeitpunkt der Reaktion in einem Quarzglasreaktor (i. D. = 17,1 mm, l = 1200 mm). Die Regelung der Ofentemperatur erfolgte anhand eines sich im Ofen befindlichen Thermoelements. Zur Kontrolle der Probentemperatur wurde zusätzlich von oben in den Reaktor ein weiteres Thermoelement (Heutger, Typ K) implementiert. Die Drücke im

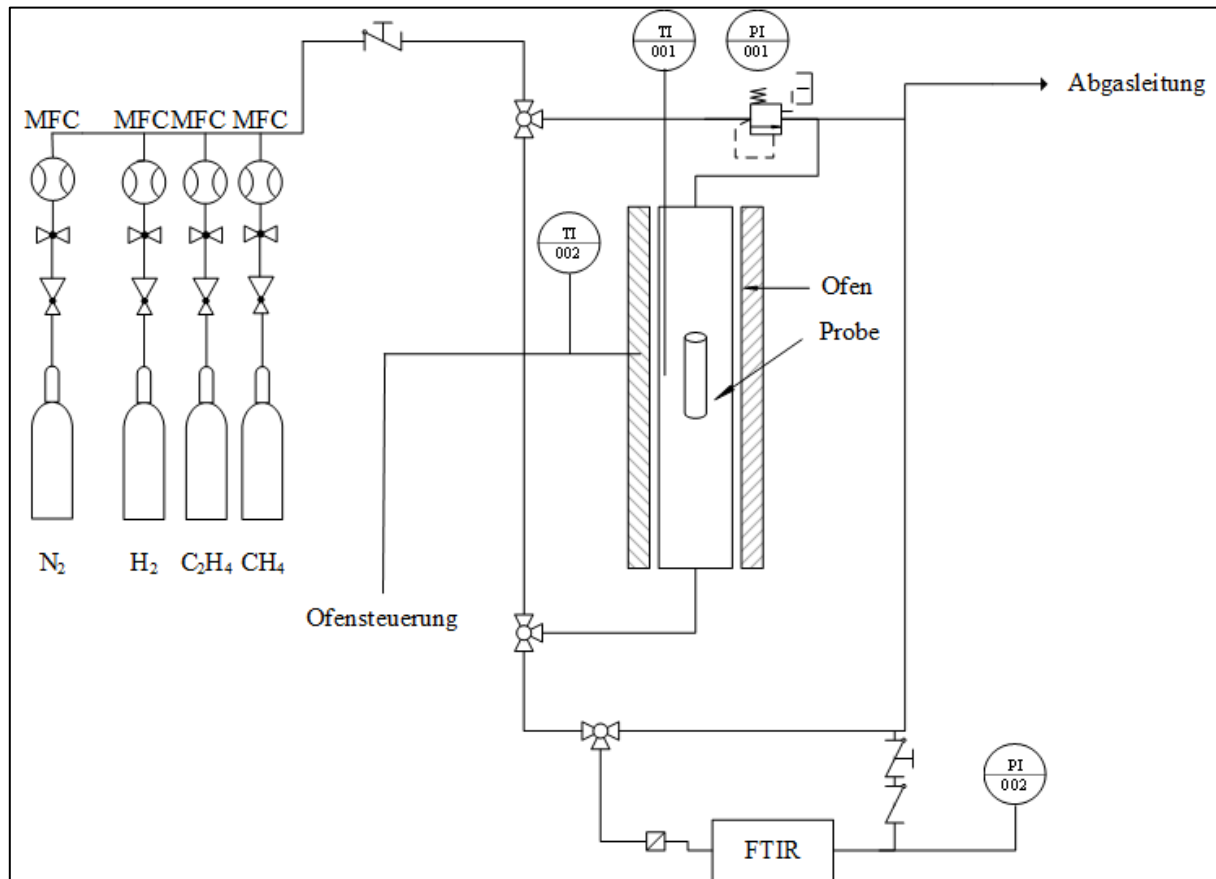


Abb. 10: Fließbild der verwendeten CVD-Anlage mit zugehöriger Analytik zur KNF-Synthese auf keramischen Einkanalrohren.

Reaktorsystem (Relativdrucksensor) und in der Gasküvette (Absolutdrucksensor) wurden anhand von Drucksensoren (Endress und Hauser, Cerabar T PMC131) überwacht und unter Verwendung von Datenmodulen (ICPDAS, ICPCON-Module) registriert. Die Messwerte wurden entsprechend ausgelesen und zur Versuchsauswertung herangezogen. Die Abgase gelangten in eine sich in einem Infrarotspektrometer (Perkin Elmer, Frontier FTIR) befindlichen und konstant beheizten Gasküvette (Pike Technologies, KBr-Fenster). Vor dem Eintritt der Gase in die Gasküvette wurde ein Filterelement (Swagelok, Sintermetall, Porengröße: $0,5\ \mu\text{m}$) geschaltet, um Feinstaub und Verunreinigungen in der Gasküvette zu vermeiden. Das verwendete Infrarotspektrometer wurde vor dem Einsatz mit Prüfgasen (Praxair, CH_4 , C_2H_4 , CO und CO_2) kalibriert. Als Software kamen Time Base, Spectrum Quant und Spectrum 10 der Firma Perkin Elmer zum Einsatz. Die Prüfgase wurden unter Verwendung eines Gasteilers (LNI Schmidlin SA, Sonimix 2106-16-LCD) und Stickstoff (Air Liquide, 99,999 %) nochmals in 16 Teilerstufen gesplittet und dem FTIR-Spektrometer in definierter Zusammensetzung zugeführt. Anhand der Teilerstufen sind verschiedene Methoden mit einer repräsentativen Anzahl an Messpunkten zur Auswertung der Versuche erstellt worden. Für den

Verlauf der Kalibrierung und bei jeder Messung betrug die Küvettentemperatur konstante 150 °C.

3.4.2 Prinzipielle Versuchsdurchführung

Für die infrarotspektroskopische Untersuchung des Prozesses ist die Aufnahme eines stabilen Hintergrundspektrums (Background) im IR-Gerät erforderlich. Dafür wurde die an der CVD-Anlage vorgesehene Bypass-Schaltung verwendet, um so möglichst kurze Wege in die Gasküvette zu realisieren. Der Hintergrund wurde unter Trägergasatmosphäre aufgenommen, bis sich keine erkennbaren Intensitätsänderungen der charakteristischen CO₂- bzw. H₂O-Banden mehr beobachten ließen. Nach Aufnahme eines stabilen Hintergrundes wurden Eintrittsspektren aufgenommen. Hierfür wurden die Gasverhältnisse des Eduktgasstromes an den MFCs so eingestellt, wie sie später im Prozess vorherrschten. Dadurch war es möglich, die Konzentration an Reaktionsgas zu berechnen, die während der Reaktion zur Verfügung stand. Nach Aufnahme der Eintrittsspektren wurde die Probe, auf der sich der Katalysator befand, in den Reaktor eingebaut. Es war zu beachten, dass sich die Probe stets in derselben Höhe im Reaktorrohr befand. Die Grundlage dafür bildete ein für den Ofen erstelltes Temperaturprofil. Für die Gewährleistung einer inerten Atmosphäre wurde der Reaktor vor Versuchsbeginn mindestens 30 min mit Stickstoff gespült. Darüber hinaus wurde der Reaktor vor jeder Synthese einem Leckagetest unterzogen. Hierfür wurden unter Verwendung von Stickstoff ein kontrollierter Überdruck im System erzeugt und anschließend sensible Stellen (Verschraubungen, Verbindungen) mit einem Leckagesuchspray auf Dichtheit geprüft. Nach ausreichendem Spülen der Anlage wurde der Reaktor unter Stickstoffatmosphäre bzw. einer Mischung aus Stickstoff- und Wasserstoffatmosphäre standardmäßig mit 5 K/min auf eine Temperatur von 300 °C aufgeheizt, wo eine definierte Haltezeit von 30 min vorgesehen war. Im Anschluss daran erfolgte ein weiteres Aufheizen mit einer Heizgeschwindigkeit von 4 K/min auf Zieltemperatur, wo die für die Bildung von KNFs wichtigen Prozessgase zugegeben wurden und der Ofen stationär mit definierter Haltezeit betrieben wurde. Nach Beendigung der bei Zieltemperatur eingestellten Haltephase kühlte der Ofen unter Stickstoffatmosphäre im freien Fall ab. Nach Erreichen von Raumtemperatur konnte die Probe entnommen werden und stand für weitere Untersuchungen zur Verfügung. Ein beispielhafter Prozessablauf ist in **Abb. 11** dargestellt. Auf individuelle Abweichungen vom beschriebenen Temperatur-Zeit-Programm wird an entsprechender Stelle hingewiesen.

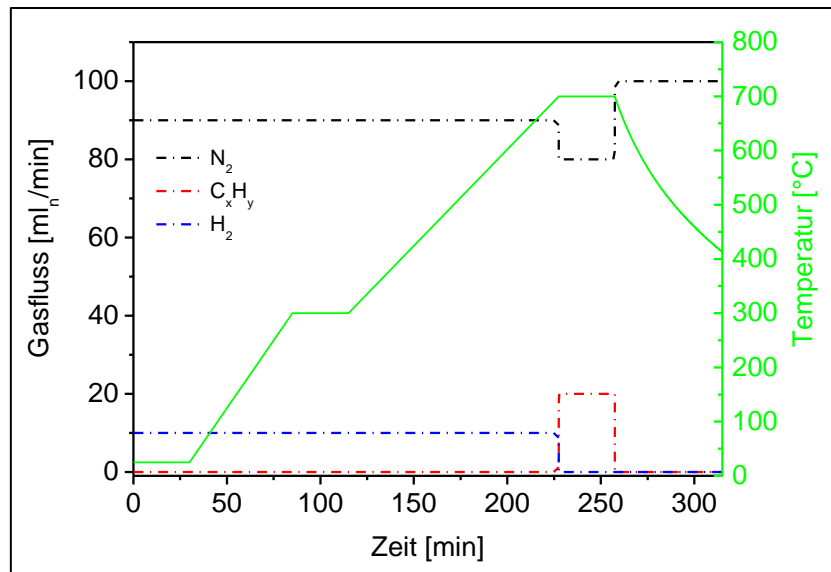


Abb. 11: Graphische Darstellung des allgemeinen Versuchsregimes des CVD-Prozesses im System Pd/ γ -Al₂O₃. Die Zieltemperatur variiert im entsprechenden Intervall.

3.4.3 FTIR-Prozessanalytik

Die an den CVD-Prozess gekoppelte *inline*-FTIR-Prozessanalytik wurde überwiegend bei Pd-geträgerten Substraten verwendet. Sie arbeitete zeitaufgelöst und mit folgenden Spezifikationen:

Tab. 7: Übersicht der verwendeten Messparameter des FTIR-Spektrometers

Geräteparameter	Messbereich
Wellenzahlbereich	4000 - 450 cm ⁻¹
Aufnahmeintervall pro Spektrum	15,3 s
Anzahl der Scans	3
Scangeschwindigkeit	0,2 cm/s
Auflösung	1 cm ⁻¹

3.4.3.1 Bestimmung des C_xH_y Umsatzes

Für die Bestimmung des Umsatzes an Reaktionsgas waren Eintrittsspektren erforderlich, um so eine quantitative Aussage über die Konzentration bei bekanntem Gesamtvolumenstrom zu treffen. Hierfür wurde für eine Dauer von ca. 10 min die Konzentration an C_xH_y ($\phi C_x H_{y,mess}$) im Gasmisch zeitaufgelöst gemessen, wovon ca. 8 - 12 Spektren zur quantitativen Auswertung herangezogen worden. Die entsprechenden Konzentrationen wurden gemittelt und zur Berechnung der eingesetzten Menge an Reaktionsgas verwendet.

Grundsätzlich wurde der CVD-Prozess bei Atmosphärendruck ausgeführt. Aufgrund der Änderung des Umgebungsdrucks ändert sich damit auch der Druck in der Gasküvette ($p_{Küvette}$). Jede Methode, die eine Quantifizierung erlaubt, wurde bei einem spezifischen Druck erstellt. Das hatte zur Folge, dass jede Konzentration auf den für die Methode speziellen Kalibrierdruck (p_{cal}) korrigiert werden musste. Da sich sowohl Küvettenvolumen als auch Küvettemperatur ($T = 150\text{ °C}$) nicht änderten, musste nach der idealen Gasgleichung die gemessene Konzentration an C_xH_y ($\phi_{C_xH_y, mess}$) wie folgt korrigiert werden:

$$\phi_{C_xH_y, korr} = \frac{\phi_{C_xH_y, mess} \cdot p_{cal}}{p_{Küvette}} \quad \text{Gl. 10}$$

In Abhängigkeit von der Prozessdauer ($t_{Prozess}$) lässt sich die integrale Stoffmenge an C_xH_y ($n_{C_xH_y, 0}$), die dem Prozess zugeführt wurde, wie folgt ermitteln:

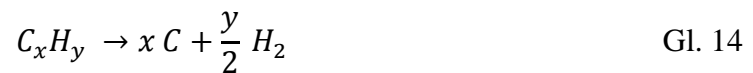
$$n_{C_xH_y, 0} = \frac{\frac{\phi_{C_xH_y, korr, Eintritt}}{100\%} \cdot \dot{V}_{N, ges} \cdot t_{Prozess}}{V_m} \quad \text{Gl. 11}$$

$$\text{mit} \quad \dot{V}_{N, ges} = \dot{V}_{N, N_2} + \dot{V}_{N, H_2} + \dot{V}_{N, C_xH_y} \quad \text{Gl. 12}$$

Die Berechnung des Umsatzes X an C_xH_y drückt sich gemäß Gl. 13 wie folgt aus:

$$X_{C_xH_y} = \frac{n_{C_xH_y, 0} - \overline{n_{C_xH_y}}}{n_{C_xH_y, 0}} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 13}$$

Beim Einsatz von Methan bzw. Ethylen als Kohlenstoffquelle unter sauerstofffreier Atmosphäre und idealisierten Annahmen erfolgte die Spaltung während der Reaktion im CVD-Prozess nach folgender Gleichung:



Daraus wird ersichtlich, dass durch die Spaltung von 1 mol C_xH_y $y/2$ mol H_2 erzeugt und dadurch ein zusätzlicher Raumanteil an Gas generiert wurde, der eine Änderung der Konzentrationsverhältnisse bewirkte. Demzufolge musste der am Reaktorausgang detektierte, nicht umgesetzte Gasanteil ($\overline{\phi_{C_xH_y, i}}$) um diesen Raumanteil wie folgt korrigiert werden.

$$\overline{\phi_{C_xH_y,i}} = \frac{\overline{\phi_{C_xH_y,korr}} \cdot [\dot{V}_{N,N_2} + \dot{V}_{N,H_2} (\dot{V}_{N,C_xH_y} - \dot{V}_{C_xH_y,i} + 2 \cdot \dot{V}_{C_xH_y,i})]}{\dot{V}_{N,N_2} + \dot{V}_{N,C_xH_y} + \dot{V}_{N,H_2}} \quad \text{Gl. 15}$$

Durch Kenntnis des druck- und raumanteilkorrigierten Nichtverbrauchs an Prozessgas ließ sich der nicht umgesetzte Anteil an C_xH_y über die Zeit integrieren.

$$\overline{\phi_{C_xH_y,ges}} = \int_{t_0}^{t_1} \overline{\phi_{C_xH_y,i}} \cdot dt \quad \text{Gl. 16}$$

$$\overline{n_{C_xH_y}} = \frac{\frac{\overline{\phi_{C_xH_y,ges}}}{100 \%} \cdot \dot{V}_{N,ges} \cdot t_{Integral}}{V_m} \quad \text{Gl. 17}$$

Die verbrauchte Menge an C_xH_y ergibt sich nach allen Korrekturen zu:

$$n_{C_xH_y,Verbrauch} = n_{C_xH_y,0} - \overline{n_{C_xH_y}} \quad \text{Gl. 18}$$

Durch Verwendung der molaren Massen von Kohlenstoff und C_xH_y ergab sich die theoretisch abgeschiedene Masse an Kohlenstoff $m_{C,0}$ zu:

$$m_{C,0} = \frac{m_{C_xH_y,Verbrauch} \cdot M_C \cdot x}{M_{C_xH_y}} \quad \text{Gl. 19}$$

3.4.3.2 Bestimmung der theoretischen Ausbeute

Die Bestimmung der Ausbeute an Kohlenstoff Y_C erfolgte anhand von Gl. 20, wobei m_C die ausgewogene Masse an Kohlenstoff und m_t die theoretische Masse an Kohlenstoff bei vollständiger Umsetzung des Eduktes repräsentiert. Aufgrund der im Reaktor vorherrschenden sauerstofffreien Atmosphäre während des CVD-Prozesses würde sich Methan zu Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzen. Im Gegensatz dazu weist Ethylen die Fähigkeit auf, in weitere Bestandteile, u. a. auch in Methan, zu zerfallen.

$$Y_C = \frac{m_C}{m_t} \quad \text{Gl. 20}$$

Zusätzlich kann es bei diesem Prozess zu Kohlenstoffabscheidungen an der Reaktorinnenwand bzw. an dem sich im Reaktor befindlichen Thermoelement kommen. Diese Masse konnte in

der Massenbilanz nicht berücksichtigt werden. Die Masse des auf dem Träger abgeschiedenen Kohlenstoffs m_C wurde gravimetrisch durch Differenzwägung bestimmt.

3.4.3.3 Bestimmung von Selektivitäten

Die abgeschiedene Masse an Kohlenstoff wurde gravimetrisch unter Verwendung einer Präzisionswaage bestimmt. Die Kohlenstoffselektivität ergab sich aus der abgeschiedenen Masse Kohlenstoff in Bezug zur theoretisch abgeschiedenen Masse an Kohlenstoff (siehe Gl. 21). Die Träger inklusive Katalysator wurde vor und nach der Synthese ausgewogen. Die im Träger befindlichen Lösemittelreste bzw. organischen Bestandteile (bedingt durch Trägerherstellung) wurden zu CO und CO₂ umgesetzt und von der Einwaage subtrahiert.

$$S_C = \frac{m_C}{m_{C,0}}$$

Gl. 21

$$\text{mit } S_{CNF/CNT} \leq S_C$$

Neben Kohlenstoff-Nanofilamenten können sich auch andere Kohlenstoffspezies (bspw. amorphe Spezies) abscheiden, deren gravimetrischer Anteil in die Gesamtmasse an Kohlenstoff mit eingeht. Darüber hinaus können Staub und andere nanoskalige Produkte entstehen, die den Reaktor verlassen können und die Massebilanz geringfügig verfälschen.

Die Selektivität der entstehenden Menge an Methan, die durch den Einsatz von Ethen bedingt wurde, bezieht sich auf den Kohlenstoffanteil und berechnet sich analog Gl. 21.

In der Peripherie des Reaktorsystems waren verschiedene Komponenten integriert, die eine genaue Bestimmung der exakt abgeschiedenen Masse an Kohlenstoff erschwerten. Dazu zählte die katalytisch aktive Oberfläche des Thermoelements (Typ K, NiCr-Ni), welches sich direkt an der Probe befand. Besonders eine Bestimmung der Selektivitäten unter Verwendung von Ethylen als Kohlenstoffquelle erwies sich als schwierig, da Ethylen ab einer bestimmten Temperatur selbst pyrolysiert, was zum Teil geringe Ablagerungen in Form amorphem Kohlenstoffs im gesamten Reaktorrohr zur Folge hatte. Dadurch ist eine Selektivitätsangabe unter diesen Versuchsbedingungen mit einem relativ großen Fehler behaftet und stellt lediglich eine Näherung dar.

3.4.4 Berechnung einer katalysatorspezifischen Größe

Eine für die Bewertung katalytischer Prozesse und als Vergleichsgröße fungierende Größe ist die Turnover-Frequenz (*TOF*). Sie beschreibt die Anzahl an katalysierten Formelumsätzen pro aktiven Zentrum und Zeiteinheit [240]. Um die *TOF* berechnen zu können, muss demnach die Anzahl der aktiven Zentren bekannt sein. Bei mit Katalysator geträgerten Schichten und entsprechender Substratgeometrie lässt sich diese sehr schwer abschätzen bzw. bestimmen. Unter der Annahme, dass die vollständige Masse an Katalysator aktiv ist, wurde mit der Katalysatorleistung P_{Kat} eine auf die Katalysatormenge bezogene Größe generiert. Diese berechnet sich in Anlehnung an [241] wie folgt:

$$P_{Kat} = \frac{\frac{x_{C_xH_y,i}}{100 \%} \cdot n_{C_xH_y,0}}{n_{Kat} \cdot t_{prozess}} \quad \text{Gl. 22}$$

Der Verlauf dieser Kurve über die Zeit ist äquivalent zum zeitaufgelösten Umsatz an Eduktgas.

3.4.5 Fehlerabschätzung der CVD-Anlage, Peripherie und Analytik

Zur Abschätzung eines Gesamtfehlers müssen verschiedene Einflüsse berücksichtigt werden, die sich aus präparativen und apparativen Gegebenheiten zusammensetzen.

Der verwendete Träger bestand grundlegend aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und einer Schicht ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2), welche mittels Sol-Gel Verfahren aufgebracht wurde. Dadurch ließen sich sowohl organische Restbestandteile aus der Sol-Gel Präparation als auch adsorptive Komponenten an der Trägersoberfläche nicht ausschließen, was die reine Trägermasse geringfügig verfälschte. Die Umsetzung dieser Bestandteile zu CO und CO₂ wurde entsprechend berücksichtigt und die entstehende Masse wurde von der Ausgangsmasse der mit Katalysator belegten Träger subtrahiert.

Dem Träger wird an sich ein Einfluss zugeschrieben, da sich durch die gradierte Porosität an unterschiedlichen Stellen eine Variation des Saugverhaltens (Kapillarwirkung) einstellt, woraus ein Einfluss bei der Katalysatoraufbringung resultierte. Das bedeutet, dass sich aufgrund der nasschemischen Präparationsmethode geringe Konzentrationsunterschiede über den Trägerquerschnitt nicht vermeiden ließen. Die Auswaage der Träger erfolgte stets mit derselben Präzisionswaage. Der Messfehler wird von Seiten des Herstellers mit 0,1 mg angegeben. Ablagerungen im Reaktorrohr und bei der Reaktion entstehende Produkte in Form von Stäuben konnten bei der Massebilanz nicht berücksichtigt werden.

Zu den apparativen Einflüssen zählen Druck- und Regelschwankungen der verwendeten Massendurchflussregler. Der relative Fehler der MFCs beträgt 1 % und wirkt sich somit auf die Realflüsse aus. Die Genauigkeit der verwendeten Drucksensoren wird mit 0,5 % angegeben und wirkt sich auf die Auswertung infrarotspektroskopischer Daten aus.

Die Standardabweichungen der generierten Methoden für die quantitative infrarotspektroskopische Analyse einzelner Gase sind im Anhang dargestellt. Verfahrenstechnisch wurde der Abgasstrang des Ofens auf möglichst kurzem Weg eingangsseitig mit der Kurzwegküvette im FTIR-Spektrometer verbunden. Die Küvette wurde stationär mit einer Temperatur von 150 °C beheizt, um Kondensationseffekte zu vermeiden. Die Edelstahlleitungen zwischen Abgas und Küvette wurden jedoch nicht beheizt. Je nach Art des Gases und somit abhängig von dessen Wärmekapazität kann nicht sichergestellt werden, dass das Gas stets eine Temperatur von 150 °C besaß. Obwohl die Kurzwegküvette nur eine Länge von 10 cm aufweist, ist mit einem Temperaturgradienten zwischen Küvetteneingang und -ausgang zu rechnen, der eine inhomogene Temperaturverteilung und eine Verfälschung der quantitativ bestimmten Werte zur Folge hat.

4. Beschreibung der Untersuchungsmethoden

Die in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden lassen sich, je nach Analyseziel, in folgende Kategorien unterteilen.

4.1 Topologische Untersuchungsmethoden

Topologische Untersuchungsmethoden dienten einerseits der strukturellen und morphologischen Begutachtung der auf den Substraten abgeschiedenen Kohlenstofffilamente und andererseits der Lokalisierung und Identifizierung der verwendeten Katalysatorpartikel. Darüber hinaus gaben diese Untersuchungsverfahren Aufschluss über topographische Charakteristika der Trägermaterialien.

4.1.1 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FEREM, EDX)

Zur Bewertung der topographischen Eigenschaften der Substrate und der synthetisierten Nanomaterialien wurde ein Feldemissionsrasterelektronenmikroskop (Zeiss Ultra 55 plus) verwendet. Die heiße Feldemission in Kombination mit einem Schottky-Emitter (ZrO_2 / W-Kathode) lässt eine sehr feine Fokussierung des Primärelektronenstrahls zu. Die Auflösungsgrenze des Gerätes liegt bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV bei 1,7 nm und bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV bei 1 nm.

Ferner verfügt dieses Gerät über eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX; EDAX, Trident XM4 TEXS) zur qualitativen und quantitativen Analyse chemischer Elemente. Darüber hinaus konnten CNTs/ CNFs hinsichtlich ihrer Durchmesser untersucht werden. Aufgrund der höheren Ordnungszahl der Metallpartikel gegenüber Kohlenstoff, weisen diese eine höhere Dichte und somit eine höhere Ausbeute an Rückstreuelektronen auf. Dadurch war es möglich diese Partikel mittels Materialkontrast zu lokalisieren. Die Proben wurden primär unbedampft untersucht, da die Nanotube-Schichten eine ausreichend hohe Leitfähigkeit aufwiesen, um stabile Aufnahmebedingungen zu gewährleisten.

4.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, HRTEM)

Für die TEM Untersuchungen wurden zwei unterschiedliche Transmissionselektronenmikroskope verwendet. Zum einem wurden sie an einem HRTEM/ STEM (Jeol JEM 3010) durchgeführt, welches sich am Otto-Schott-Institut für Materialforschung an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena befindet. Das Gerät ist mit einer LaB_6 -Kathode, einem

hochauflösenden Objektiv-Polschuh und einer 1k x 1k Multi-Scan-CCD-Kamera (Gatan) ausgestattet. Ergänzend wurde die elementare Zusammensetzung der Materialien mittels EDX überprüft. Das Gerät wird weiterführend als **TEM-1** bezeichnet.

Zum anderen kam ein TEM (Zeiss, Libra 200 MC CsSTEM) zum Einsatz, welches sich am Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme, Institutsteil Materialdiagnostik befindet. Dieses Gerät verfügt über einen Monochromator, Cs-Korrektur im Kondensorsystem und ein EDX-System. Fortführend wird dieses Gerät als **TEM-2** bezeichnet.

Die Probenpräparation erfolgte i.d.R. durch Schwenken der Probe in ethanolischer Lösung. Hierdurch lösten sich einige CNFs/ CNTs vom Träger ab. Zur besseren Dispersion der Röhren wurden diese in einem Ultraschallbad kurzzeitig nachbehandelt worden. Die Präparation von TEM-Lamellen erfolgte mittels **F**ocused **I**on **B**eam (FIB). Das FIB-SEM-System (Zeiss, NVision 40) ist ausgerüstet mit einem Mikromanipulatorsystem (Kleindiek).

4.1.3 Oberflächenbestimmung

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Porengröße an Pulverproben erfolgte anhand der Stickstoff-Adsorption. Hierfür wurde das Gerät ASAP 2020 der Fa. Micromeritics (USA) verwendet.

4.2 Strukturaufklärende Analysemethoden

Zu den verwendeten strukturaufklärenden Methoden zählen zum einen die Ramanspektroskopie und zum anderen die (Pulver-)Röntgendiffraktometrie (PXRD, XRD). Die Ramanspektroskopie erlaubte verschiedene Aussagen in Hinblick auf Qualität und Struktur der synthetisierten Kohlenstoff-Nanofilamente. Anhand von XRD ließen sich Erkenntnisse bzgl. des Phasengehalts und der Phasenzusammensetzung eines Stoffgemisches gewinnen.

4.2.1 Konfokale Ramanmikroskopie

Die Ramanspektroskopie ist ein spektroskopisches Verfahren, dessen Messprinzip auf der Wechselwirkung zwischen eingestrahelter monochromatischer Laserstrahlung und der zu untersuchenden Substanz basiert. Die Photonen des Laserlichtes wechselwirken unelastisch mit dem Kohlenstoffgitter (Raman-Streuung), wodurch sie einen Teil ihrer Energie an das Gitter abgeben (Stokes) oder von dem Gitter aufnehmen (Anti-Stokes) können. Im Stokes-Fall ist die Frequenz des gestreuten Lichtes gegenüber der Frequenz des eingestrahnten Lichtes (Rayleigh-

Strahlung) bathochrom verschoben. Im Anti-Stokes Fall hingegen verschiebt sich die Frequenz des Streulichtes hypsochrom, da eine Energieübertragung vom Material auf das Photon stattfindet. Anhand der Frequenzdifferenz zwischen Rayleigh-Strahlung und gestreutem Licht kann auf charakteristische Schwingungen des zu untersuchenden Materials geschlossen werden.

In dieser Arbeit wurde ein konfokales Ramanmikroskop (Bruker, Senterra) verwendet, das über zwei Laser ($\lambda = 488 \text{ nm}$, $\lambda = 785 \text{ nm}$) mit einer spektralen Auflösung von 3 cm^{-1} und einem Peltier gekühlten CCD-Detektor verfügt. Bei der Messung der Proben wurde das 180° reflektierte Licht analysiert, wobei nur die Stokes-Seite Betrachtung fand. Als Objektiv wurde ein 100-fach Long Working Distance (LWD) Objektiv verwendet.

Für jede Probe wurden mehrere Spektren unter Verwendung des blauen Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$) aufgenommen. Die Integrationszeit betrug 30 s mit 5 Co-Additionen. Die basislinienkorrigierten Spektren wurden gemittelt und für vergleichende Untersuchungen auf die höchste Bande normiert. Die Anregungsenergie war bei allen Messungen konstant und betrug 4 mW.

4.2.2 (Pulver-)Röntgendiffraktometrie (PXRD, XRD)

Für die chemische Charakterisierung wurden zum einen pulverisierte Proben und zum anderen auf den Trägern abgeschiedene Kohlenstoffmodifikationen röntgenographisch untersucht. Dafür stand ein Röntgendiffraktometer D8-Advance (Bruker, AXS) mit einer Bragg-Brentano-Anordnung (Diffraktometerradius 280 mm) zur Verfügung. Als Strahlenquelle wurde Cu K_α -Strahlung ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) verwendet. Die Anregungsspannung betrug 40 kV und der Strom 30 mA. Die Detektion erfolgte durch einen 1D Detektor (LynxEye, $2,941^\circ$) mit 192 Detektorelementen. Der Messbereich erstreckte sich von $5 - 80^\circ$ (2-Theta). Zur qualitativen Auswertung stand die Software EVA (Bruker) zur Verfügung.

4.3 Prozessanalytik - FTIR

Als *inline*-Analytik wurde die Infrarotspektroskopie verwendet. Ziel der Untersuchung war einerseits die Charakterisierung des Abscheideprozesses hinsichtlich Umsatz, Ausbeute und Selektivität und andererseits die Detektion etwaiger, während des Herstellungsprozesses auftretender, Spaltprodukte. Das verwendete FTIR (Perkin Elmer, Frontier) analysiert im Wellenzahlbereich von $350 - 8300 \text{ cm}^{-1}$, wovon für zeitaufgelöste Messungen nur der

Wellenzahlbereich von $450 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ verwendet wurde. Das Gerät ist mit einer konisch verlaufenden Kurzwegküvette (Pike Technologies, Länge 10 cm) mit Temperaturregelung ausgestattet. Als Fenstermaterial wurde KBr verwendet. Für die Erzeugung der IR-Strahlung diente eine Hot-Spot IR-Strahlenquelle und zur Detektion ein pyroelektrischer Detektor (DTGS).

Durch Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung (Infrarotstrahlung) mit Stoffen kommt es in Abhängigkeit vom Aggregatzustand in bestimmten Frequenzbereichen zu Absorptionserscheinungen. Energetisch betrachtet liegt die IR-Strahlung im Bereich der Schwingungs- und Rotationsniveaus von Molekülen bzw. deren Bindungen. In Abhängigkeit vom Molekülaufbau, insbesondere deren Molmasse und Bindungsstärke, entstehen charakteristische Banden im IR-Spektrum, die spezifischen Molekülschwingungen zugeordnet werden können.

4.4 Thermische Analyseverfahren

Die Untersuchungen zur thermischen Stabilität der synthetisierten Kohlenstoff-Nanofilamente wurden unter Luftatmosphäre mit einem definierten Temperaturprogramm in einem Aluminiumoxidtiegel durchgeführt. In dem Zusammenhang wurde angestrebt, den verbleibenden Katalysatorgehalt in den Röhren zu bestimmen. Es war allerdings nicht immer möglich, alleinig die Kohlenstoff-Nanofilamente vom Träger zu entfernen, so dass sich auch ein gewisser Teil der keramischen Trägerschicht im Pulver befand.

Für die Untersuchungen wurde zum einen ein TG–DTA-Gerät (Thermogravimetrie-Differenz-Thermoanalyse, Setaram, 92 1750) und zum anderen eine DSC-Apparatur (Dynamische Differenzkalorimetrie, Netzsch-Gerätebau, STA 409 PC/PG) verwendet.

Als Ausgangsmaterial für die Katalysatoren wurden Nitratverbindungen verwendet. Um die genauen Zersetzungs- und Umwandlungstemperaturen in oxidische Phasen feststellen zu können, wurden diese mit einer simultanen Thermogravimetrie-Differenzthermoanalyse (Netzsch-Gerätebau, STA 429) untersucht.

Das als Ausgangsstoff verwendete Pd(II)-Acetat wurde ebenfalls einer thermischen Analyse (Setaram Setsys-1750 ds) unterzogen, um die genaue Zersetzungstemperatur zu ermitteln.

4.5 Anwendungsbezogene Charakterisierungsmethoden

Die anwendungsbezogenen Analyseverfahren geben Aufschluss über Porengrößenverteilung und über das (Gas-)Trennverhalten der mit CNFs/ CNTs bewachsenen Träger. Ferner wurde die katalytische Performance der Kohlenstoff-Nanofilamente in der ODEB getestet.

4.5.1 Permporosimetrie

Die Permporosimetrie ist ein etabliertes Verfahren zur Untersuchung und Charakterisierung poröser Schichten und Trägern mit Porengrößen im unteren Mesoporenbereich (unter Verwendung von Ethanol als kondensierbare Phase bis ca. 22 nm). Für die Messung wurde ein Inertgas (He, N₂, beide Air Liquide, 99,999 %) verwendet, welches definiert mit einer kondensierbaren Phase (i. A. Cyclohexan oder Wasser) beladen wurde. Die Dosierung der Gase erfolgte über MFCs (MKS-Mass Flow Controller), die mit einer Steuereinheit (MKS PR4000) versehen sind. Ziel war es, die Poren in Abhängigkeit von ihrer Größe schrittweise zu verblocken (Kapillarkondensation), woraus ein Abfall der Gaspermeanz resultierte. Die Verblockung der Poren war dabei abhängig von ihrer Größe und vom relativen Dampfdruck der Flüssigkeit. Der funktionale Zusammenhang von Kapillarradius und relativem Dampfdruck drückt sich über die Kelvin-Gleichung aus [242]. Aus dem Radius der Kapillare kann auf den Porendurchmesser geschlossen werden. Die Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite beträgt konstant 1 bar.

4.5.2 Messung von Einzelgaspermeanzen

Für die Untersuchung des Trennverhaltens der hergestellten mit CNFs/ CNTs bewachsenen Trägern wurden diese mit unterschiedlichen Gasen beaufschlagt. Die auf dem Dead-End-Betrieb basierende Verfahrensweise ist in **Abb. 12** dargestellt. Dabei wurde die Membran retentatseitig verschlossen und das gesamte Gas über die Permeatseite abgezogen.

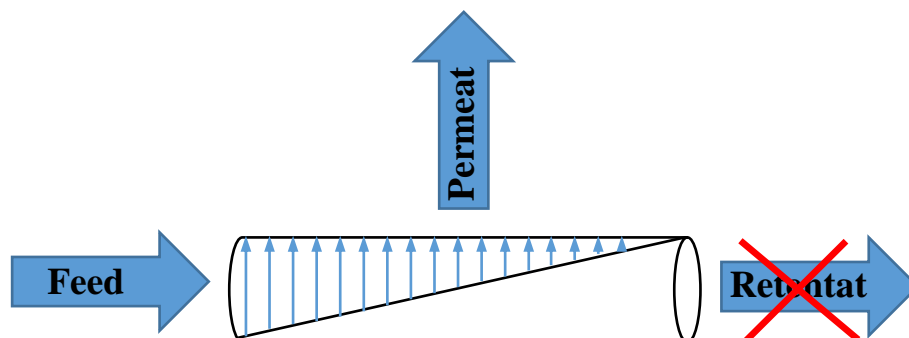


Abb. 12: Prinzipdarstellung zur Funktionsweise einer Membran im Dead-End-Betrieb (Retentatseite ist verschlossen).

Die Erfassung der Einzelgaspermeanz erfolgte indirekt anhand der Druckanstiegsmethode. Grundsätzlich wurden nacheinander verschiedene Gase (He, H₂, CO₂, N₂, O₂, CH₄, C₃H₈, C₃H₆, C₄H₁₀, C₄H₈ und SF₆) feedseitig bei einer bestimmten Messtemperatur auf die Membran gegeben. Die Dosierung der Gase erfolgte über MFCs (MKS-Mass Flow Controller), die mit einer Steuereinheit (MKS PR4000-B) verbunden sind.

Bevor die Messung startete, wurden sowohl Feed- als auch Permeatseite mittels Drehschiebervakuumpumpe bis auf ca. 0,05 mbar absolut evakuiert. Im Anschluss wurde feedseitig das gewünschte Gas unter Verwendung eines druckgeregelten Ventils eingelassen und auf einen bestimmten Druck (1 bar absolut) eingestellt, während die Permeatseite weiter evakuiert wurde. Nach Erreichen eines Gleichgewichtsdrucks wurde die Permeatseite ebenfalls von der Vakuumpumpe getrennt. Ein computergestütztes Messprogramm detektierte den Druckanstieg auf der Permeatseite als Funktion der Zeit. Im frühen Verlauf der Messung war dieser linear und ging asymptotisch in eine Sättigung über. Für die Auswertung wurde ausschließlich der lineare Bereich verwendet, so dass nicht bis zum vollständigen Druckausgleich gemessen werden musste. Das Beenden der Messung erfolgte durch Stoppen der Gaszufuhr und Evakuieren von Feed- und Permeatseite. Die angegebene Einzelgaspermeanz stellt einen gemittelten Wert aus mindestens 2 Messungen dar.

Für eine Vergleichbarkeit wurden die Permeanzen normiert ($T = 273,15 \text{ K}$, $p = 1013,25 \text{ mbar}$). Der Gasfluss Q_p wurde im linearen Bereich der Kurve nach folgender Gleichung berechnet:

$$Q_p = \frac{V_p}{R \cdot T} \cdot \frac{dp}{dt} \quad \text{Gl. 23}$$

V_p ist dabei das Permeatraumvolumen, R die allgemeine Gaskonstante und T die Messtemperatur. Der Druckanstieg im Permeatraum wird durch dp/dt beschrieben. Weiterführend wurde die Permeanz J einer Gaskomponente u aus dem Fluss Q bezogen auf die Membranfläche A_M und aus der Partialdruckdifferenz Δp nach Gl. 24 ermittelt:

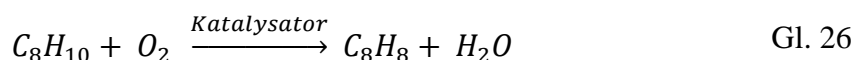
$$J_u = \frac{Q}{A_M \cdot \Delta p} \quad \text{Gl. 24}$$

Für die Beurteilung des Trennverhaltens einer Membran wurde überwiegend die ideale Permselectivität $S_{u/v}$ verwendet. Sie beschreibt das relative Trennverhalten zweier im Verhältnis stehender Komponenten u und v und erlaubt demnach eine Aussage über die Trennfähigkeit der Membran.

$$S_{u/v} = \frac{J_u}{J_v} \quad \text{Gl. 25}$$

4.5.3 Untersuchung katalytischer Eigenschaften - ODEB

Für die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der auf der Trägerinnenseite abgeschiedenen Kohlenstoff-Nanofilamente wurde als Testreaktion die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol (EB) zu Styrol (ST) gewählt (Gl. 26).



Die Versuche wurden am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität in Jena durchgeführt. Das Herzstück der Testanlage stellte ein Modul dar, in dem sich der mit CNTs/ CNFs bewachsene Träger befand. Das Modul wurde außenliegend mit einer Heizmanschette (Horst) versehen, was eine Variation der Reaktionstemperatur erlaubte. Als Trägergase wurden Stickstoff (Linde, 99,999 %) und Luft verwendet. Für die Einstellung des Eduktgasstromes wurden MFCs (Brooks, SLA5850) mit einer dafür vorgesehenen Steuereinheit (Westphal Mess- und Regeltechnik, WMR4000) eingesetzt. Um das Gleichgewicht der Reaktion in Richtung Styrol zu verschieben, wurde mit einem überstöchiometrischen Sauerstoffanteil gearbeitet, so dass das Verhältnis $EB : O_2 = 1:1,14$ betrug. Das Ethylbenzol (Merck, 99 %) befand sich in einem Glasgefäß, welches in einem Thermostaten konstant auf 38 °C temperiert wurde. Durch das Glasgefäß wurde ein Teilstrom aus Luft geleitet, beladen und dann dem Reaktor zugeführt. Für die Berechnung dieses Volumenstromes ist die Kenntnis des Sättigungsdampfdruckes von Ethylbenzol erforderlich, der mit Hilfe der Antoine-Gleichung (Gl. 27) für die Prozessparameter berechnet wurde:

$$\log p_{EB} = X - \frac{Y}{Z + T_{Sätt}} \quad \text{Gl. 27}$$

Unter Verwendung der stoffspezifischen Parameter von $X = 7,082$; $Y = 1424,255$; $Z = 213,206$ für EB und der Temperatur $T_{Sätt} = 38$ °C konnte ein Sättigungsdampfdruck von 2580 Pa berechnet werden [243]. Weiterführend konnte nun der Teilvolumenstrom an EB durch das Boyle-Mariotte-Gesetz (Gl. 28) unter Verwendung des Stickstoffteilvolumenstromes von 0,35 l_n/h berechnet und aus der Differenz zum Gesamtvolumenstrom von 0,4 l_n/h der Luftvolumenstrom auf 0,05 l_n/h bestimmt werden.

$$\dot{V}_{EB} = p_{EB} \frac{\dot{V}_{N_2}}{p_{System}} \quad \text{Gl. 28}$$

Die Analyse der Edukte (Bypass) als auch der Produkte erfolgte anhand eines Gaschromatographen (Agilent, GC 6850). Für die Bestimmung von Umsatz, Ausbeute und Selektivität wurden die sich aus den Chromatogrammen ergebenden Flächen verwendet. Ein detaillierter Aufbau der Anlage und ausführliche Angaben zu Messparametern finden sich in Referenz [244].

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierung der verwendeten Trägermaterialien

5.1.1 Oberflächenstruktur der Träger

Für die Synthese von Kohlenstoff-Nanofilamenten auf porösen Trägern wurden überwiegend innenbeschichtete Träger verwendet, die sich maßgeblich in der letzten Schicht unterschieden. Neben ihrer chemischen Zusammensetzung (γ - Al_2O_3 , ZrO_2) und der damit in Verbindung stehenden Porengrößenverteilung, existierten auch beträchtliche Unterschiede bezüglich der Schichtdicke und der Oberflächenbeschaffenheit. Die mittlere Schichtdicke der γ - Al_2O_3 -

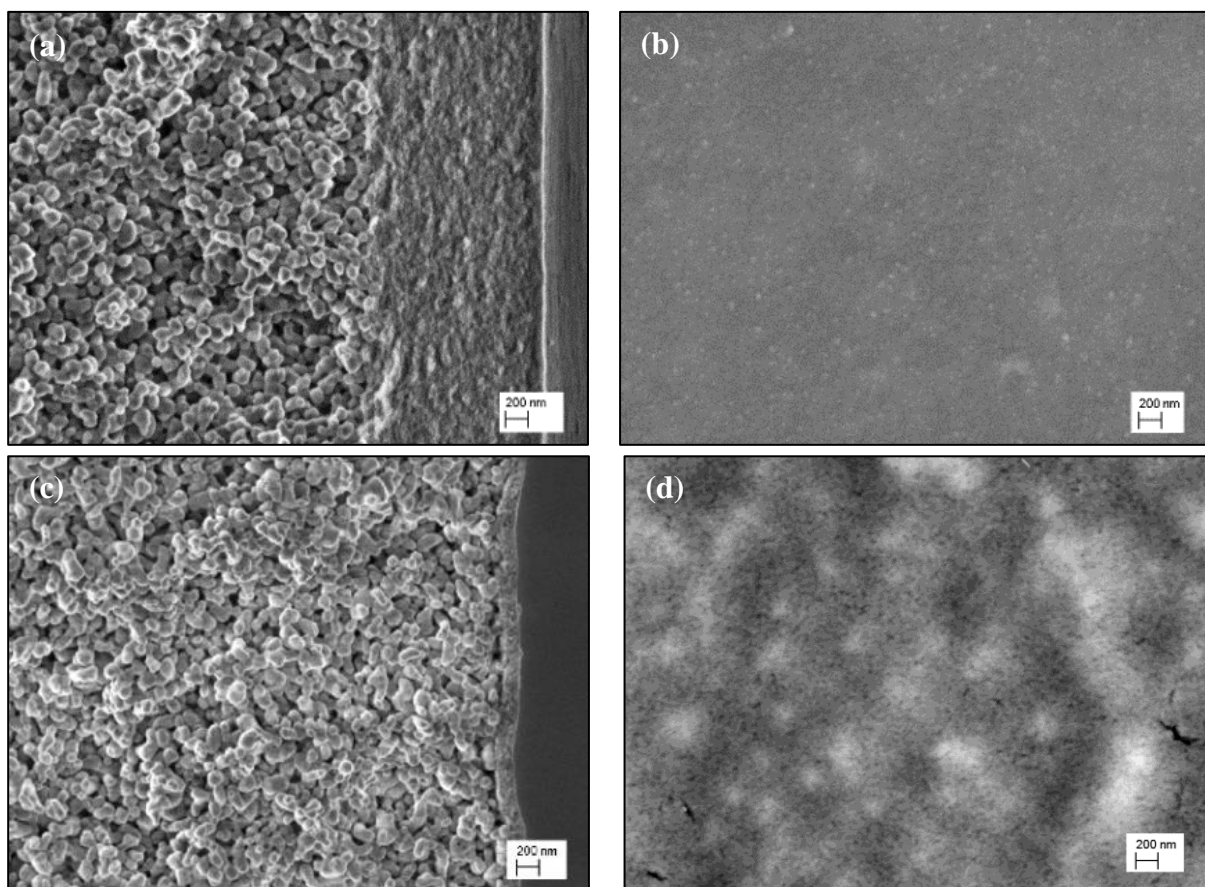


Abb. 13: FEFM-Aufnahmen (Bruch, Oberfläche) einer γ - Al_2O_3 -Schicht (a, b) und einer ZrO_2 -Schicht (c, d).

Schicht betrug $1\ \mu\text{m}$ (**Abb. 13a**). Die Schicht zeichnet sich durch ein hohes Maß an Homogenität und eine geringe Anzahl an Defekten aus (**Abb. 13b**). In der Bruchaufnahme lässt sich eine geringe Welligkeit der Schicht erkennen. Im Gegensatz dazu weist die ZrO_2 -Schicht eine mittlere Schichtdicke von etwa $100\ \text{nm}$ auf (**Abb. 13c**). Die in **Abb. 13d** hell in Erscheinung tretenden Strukturen werden den Körnern der sich unter der ZrO_2 -Schicht befindlichen $0,07\ \mu\text{m}$ α - Al_2O_3 -Schicht zugeordnet. Darüber hinaus verfügt die Schicht über eine vergleichsweise hohe Welligkeit und über deutlich mehr Defekte als die γ - Al_2O_3 -Schicht.

5.1.2 Chemische Stabilität der verwendeten Träger

Die Behandlung der Träger erfolgte in unterschiedlich sauren und basischen Medien. Die chemische Stabilität wurde anhand von Permporosimetrie und Gravimetrie untersucht und vergleichend für beide Träger in **Abb. 14** dargestellt.

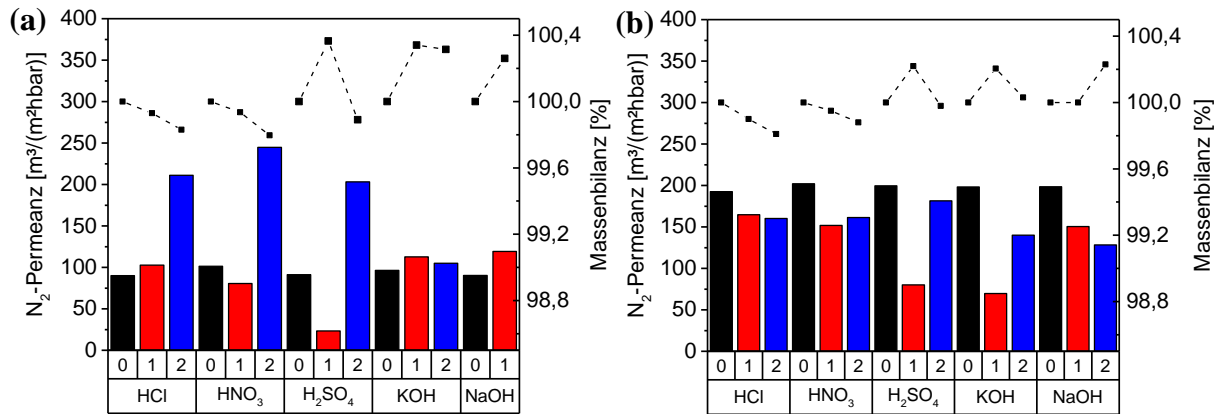


Abb. 14: Zusammenfassende Darstellung der Stickstoffpermeanzen und Massenbilanzen für (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und (b) ZrO_2 in Abhängigkeit vom Medium und der Behandlungsdauer (0 h, 1 h und 2 h). Die Punkte stellen die jeweilige Entwicklung der Massenbilanz pro Medium dar. Ergänzende Angaben zu den aus Permporosimetriedaten erkenntlichen Defektflüssen sind im Text beschrieben.

Es zeigte sich nach einer Expositionsdauer von 1 h in sauren Medien eine Beschädigung der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht. Der Defektfluss durch die Schicht stieg nach 1 h Auslagerung in HCl auf etwa 16 % und in HNO_3 auf ca. 12 %. Nach 2 h Behandlung stiegen die Defektflüsse zunehmend auf 87 % und ca. 73 % an. Die Behandlung in H_2SO_4 zeigte bereits nach 1 h einen erheblichen Anstieg des Defektflusses auf 90 %, der sich nach 2 h Behandlungsdauer nicht signifikant änderte. Obwohl der Defektfluss nach jeder Säurebehandlung anstieg, verzeichneten die unter H_2SO_4 behandelten Proben nach 1 h Behandlungsdauer eine Massenzunahme und eine Abnahme der Stickstoffpermeanz. Es ist zu vermuten, dass durch den chemischen Angriff die Porenstruktur nicht nur erheblich geschädigt wird, sondern Sulfatsalze die noch vorhandenen Poren verblocken. Durch Erhöhung der Behandlungsdauer auf 2 h nahmen die Masse der Träger deutlich ab und die Stickstoffpermeanz erheblich zu. Demgegenüber nahm die Masse der unter HCl und HNO_3 behandelten Proben ab und die Stickstoffpermeanz kontinuierlich zu, was auf eine stetige Schädigung der Träger hinweist. Auch eine Exposition in basischen Medien führte zu einer Degradation der Schicht.

Der Angriff durch NaOH ist bei vergleichbarer Expositionsdauer wesentlich aggressiver als durch KOH. Der Defektfluss stieg bei den mit NaOH behandelten Proben bereits nach 1 h auf 50 % an, wohingegen sich dieser bei mit KOH behandelten Proben auf lediglich 17 % erhöhte. Die Massenzunahme könnte auf die Adsorption von Ionen zurückzuführen sein, welche sich durch den Waschvorgang nicht vollständig desorbieren ließen.

Im Vergleich zur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht weist die ZrO_2 -Schicht bereits im Ausgangszustand einen deutlich höheren Defektfluss (ca. 30 %) auf. Nach einer Behandlung in HCl zeigte sich eine stetige Abnahme der Stickstoffpermeanz. Nach einer Exposition in HNO_3 konnte nach 1 h ein geringer Anstieg des Defektflusses auf 37 % und eine Abnahme der Stickstoffpermeanz beobachtet werden. Die in Folge der Schädigung auftretende Massenabnahme ist bei beiden Medien vergleichbar. H_2SO_4 hingegen schädigte diese Schicht mit steigender Expositionsdauer und führte zu einer nahezu vollständigen Degradation. Eine Behandlung in NaOH zeigte eine Abnahme der Stickstoffpermeanz mit steigender Expositionsdauer. Hervorzuheben ist, dass die Stickstoffpermeanz ab- und die Masse der Träger gleichzeitig zunahm, was auf Adsorptionseffekte hindeutet. Die Behandlung in KOH zeigte eine Massenzunahme der Träger nach 1 h und eine ersichtliche Stickstoffpermeanzabnahme. Nach 2 h Exposition nahm die Masse der Träger ab und die Stickstoffpermeanz zu.

5.2 Einflüsse auf das Wachstum von KNFs im System Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Untersuchungsgegenstand dieses Kapitels sind sowohl der präparative Einfluss auf die Morphologie und Struktur der erhaltenen KNFs als auch der sich daraus ergebende Einfluss auf den Träger. Folgende Prozessparameter wurden untersucht:

Tab. 8: Prozessparameter für CVD-Versuche im System Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Innenbeschichtung)

Parameter	Bereich	Einheit
Lösemittel (dampfdruckabhängig)	11,5 – 246,0	hPa
Vorbehandlung der Probe	90 – 100	% N_2
	Temperaturvorbehandlung	ja/ nein
Konditionierung des Katalysators	1 - 6	h
Synthesetemperatur	700 - 850	°C
Wachstumszeit	1 - 60	min
Pd-Konzentration	2,25 - 9,00	$\mu\text{mol}/\text{cm}^2$
5 & 4 (standard)		
Aufheizgeschwindigkeit	10 & 8	K/min
	15 & 12	

Konstante Prozessgrößen waren dabei der Anteil an CH_4 mit 20 % in einem Gesamtgasvolumenstrom von 100 ml_n/min. Der CVD-Prozess fand bei Atmosphärendruck statt.

Um sicher zu stellen, dass sich die Träger inert verhielten und nicht katalytisch aktiv waren, wurden diese ohne Katalysator unter ausgewählten Bedingungen in der CVD-Anlage behandelt. Es zeigte sich kein ersichtlicher Umsatz an Edukt (vgl. S. 174).

5.2.1 Einfluss des verwendeten Lösemittels auf die Katalysatorabscheidung

Für die Präparation von Pd-Partikeln wurde eine nasschemische Route mit verschiedenen Lösemitteln gewählt, um auf der Trägerinnenseite möglichst oberflächlich feindisperse Partikel zu erhalten.

Als Lösemittel wurden Aceton, Isopropanol, 1-Methoxy-2-Propanol, Toluol und Tetrahydrofuran untersucht. Für die Versuche wurde eine Pd-Konzentration von 9 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ gewählt. Die Abscheidung der Kohlenstoffprodukte erfolgte im CVD-Prozess bei einer Synthesetemperatur von 700 °C für eine Haltezeit von 30 min. Nach dem Abscheideprozess wurde ein Rohrsegment aus dem mittleren Teil des Einkanalrohrs heraus getrennt und mittels FEREM und EDX untersucht. Dabei wurden jeweils ein äußerer (nach außen zeigend) und ein innerer Teil jeder Schicht (zum Substrat hin zeigend) untersucht. Die Abmessungen der Flächenscans sind in **Tab. 9** dargestellt und abhängig von der Schichtdicke im Träger.

Tab. 9: Abmessungen des verwendeten Flächenscans über den Querschnitt eines Rohrsegmentes zur Bestimmung der Eindringtiefen

Schicht	Länge [μm]	Breite [μm]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,5	4
70 nm $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2	10
200 nm $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2	10
800 nm $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	8	40
3 μm Support	100	650

Aus den Flächenscans konnte eine semi-quantitative Aussage über Lage und Eindringtiefe der Pd-Partikel in Abhängigkeit vom verwendeten Lösemittel im Träger erhalten werden. Es ist zu berücksichtigen, dass die Anregungsbirne des Elektronenstrahls bis in eine Tiefe von 2 μm reicht. Das bedeutet, dass ebenfalls Signale aus tieferen Schichten detektiert werden, wodurch

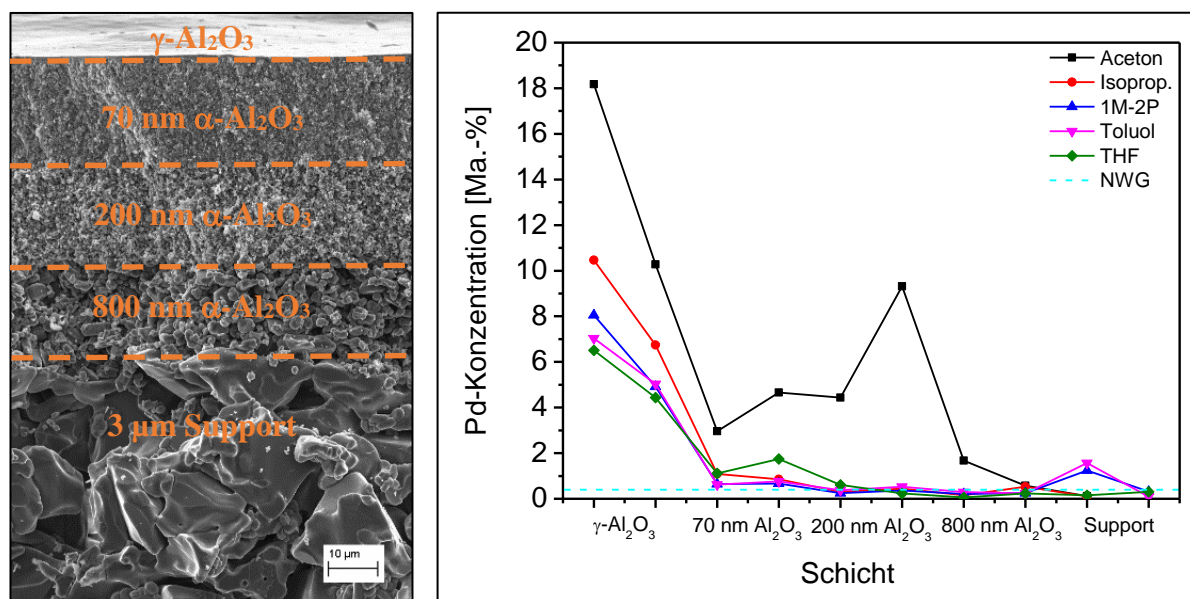


Abb. 15: FEREM-Aufnahme eines typischen Rohrsegmentquerschnittes mit einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht (links), anhand von Flächenanalysen ermittelte Palladiumverteilung in Abhängigkeit vom Schichtaufbau am Bruch (rechts). Die Anregungsspannung betrug 15 kV mit einer Integrationszeit von 100 s. Die Nachweisgrenze (NWG) liegt bei 0,4 Ma.-%.

sich unter Umständen eine scharfe Trennung der einzelnen Schichten, insbesondere die der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht und $0,07\text{ }\mu\text{m } \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, als sehr schwierig erweist. Grundsätzlich konnte bei allen ein ähnlicher Verlauf der Pd-Konzentration über den Trägerquerschnitt beobachtet werden (**Abb. 15**), wobei sich der Großteil der Pd-Partikel auf bzw. in der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht befand. Die Kriterien für die Lösemittelauswahl waren neben einer ausreichend hohen Löslichkeit für das Salz zum einen der Dampfdruck und zum anderen das Benetzungsverhalten auf der Substratoberfläche.

Die Dampfdrücke der Lösemittel in **Tab. 10** wurden den herstellerseitigen Datenblättern entnommen und um die ermittelten Benetzungswinkel (Data Physics, OCA 20) auf flächigen Al_2O_3 Substraten ergänzt.

Tab. 10: Übersicht der Dampfdrücke und der ermittelten Benetzungswinkel der verwendeten Lösemittel

Lösemittel	Dampfdruck bei 20 °C [hPa]	Benetzungswinkel [°]
Aceton	247,00	$12,3 \pm 1,9$
Isopropanol (Isoprop.)	43,00	$9,2 \pm 1,1$
1-Methoxy-2-Propanol (1M-2P)	11,50	$25,3 \pm 5,4$
Toluol	30,89 bei 21 °C	$18,2 \pm 2,4$
Tetrahydrofuran (THF)	200,00	$15,4 \pm 2,0$

Es wurde erwartet, dass ein hoher Dampfdruck eine oberflächennahe Abscheidung der Partikel zur Folge hat. Ein großer Benetzungswinkel begünstigt die Bildung von großen Tropfen. Die Pd-Partikel, die sich innerhalb dieses Flüssigkeitstropfens befinden, würden aufgrund des dynamischen Lösungsgleichgewichtes ausfallen und zur Agglomeration neigen (Inselwachstum). Für die Abschätzung des Benetzungsverhaltens wurde auf dichte Flachsubstrate zurückgegriffen, da auf innenseitig im Träger konkav liegende Schichten keine sinnvolle Randwinkelmessung möglich war. Der Unterschied zu den rohrförmigen Trägern besteht darin, dass die Flachsubstratoberfläche aus α -Al₂O₃ besteht und nicht wie auf dem verwendeten Träger aus γ -Al₂O₃. Aceton, das verwendete Lösemittel mit dem höchsten Dampfdruck, müsste die geringste Eindringtiefe in den Träger aufweisen. Aus **Abb. 15** geht hervor, dass es teilweise zu konzentrierten Ablagerungen der Pd-Partikel im Träger kommt, insbesondere im Bereich der 0,2 μ m und 0,8 μ m α -Al₂O₃-Schicht. Demgegenüber konnten Pd-Partikel durch Verwendung von Toluol und 1-Methoxy-2-Propanol bis in das Substrat nachgewiesen werden, was auf den geringen Dampfdruck der beiden Lösemittel zurückzuführen ist. Isopropanol besitzt einen Dampfdruck von 43 hPa, der von der Größenordnung her im Bereich von Toluol und 1-Methoxy-2-Propanol liegt und weist eine bemerkenswert geringe Eindringtiefe in den Träger auf. Bei genauerer Betrachtung konnten jedoch Pd-Partikel bis in die äußere 0,8 μ m α -Al₂O₃-Schicht nachgewiesen werden. Mit einem Dampfdruck von 200 hPa sollte Tetrahydrofuran die Eigenschaft besitzen, den Träger durch die Poren schnell verlassen zu können. Pd konnte bis in die äußere 0,07 μ m α -Al₂O₃-Schicht nachgewiesen werden, was im Vergleich zu den übrigen Lösemitteln somit am geringsten eindringt.

Neben der Eindringtiefe der Partikel in den Träger ist die Morphologie der entstehenden Nanofilamente von Bedeutung. Im Allgemeinen sind alle abgeschiedenen Röhrenstrukturen beliebig zur Substratoberfläche orientiert und besitzen unterschiedliche Durchmesser. In **Abb. 16** sind ausgewählte elektronenmikroskopische Aufnahmen der erhaltenen Kohlenstoff-Nanofilamente und der Röhrendurchmesser in Abhängigkeit vom verwendeten Lösemittel dargestellt. Da sich eine repräsentative Clusterung einzelner Röhrendurchmesser, einerseits aufgrund unterschiedlicher Durchmesserbereiche und andererseits durch Ausreißer diffizil gestaltet, wurde sich zur Darstellung der Durchmesser-Verteilung eines Boxplots bedient. In dieser Arbeit sind stets 200 Röhren pro Probe vermessen worden, so dass die resultierenden Werte eine statistisch abgesicherte Aussage erlauben. Durch die Verwendung von 1M-2P sind relativ dicke Röhren synthetisiert worden, die einen mittleren Durchmesser von etwa 118,0 nm

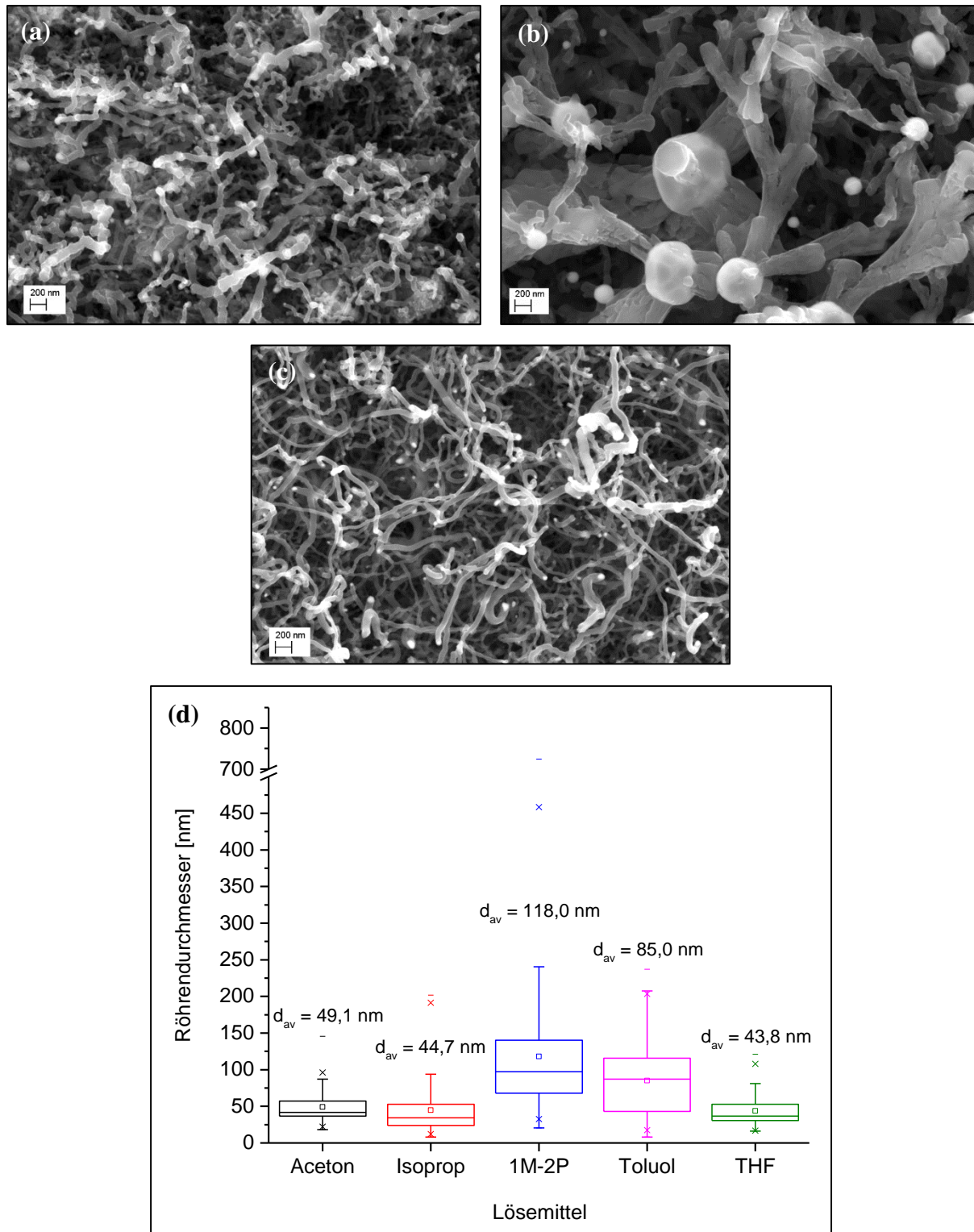


Abb. 16: Ausgewählte FERM-Aufnahmen der erhaltenen Kohlenstoffprodukte bei einer Synthesetemperatur von 700 °C, einer Haltezeit von 30 min unter Verwendung von 20 % CH₄ in Abhängigkeit vom verwendeten Lösemittel. Exemplarisch sind Filamente unter Verwendung von (a) Aceton, (b) 1-Methoxy-2-Propanol und (c) Tetrahydrofuran dargestellt. (d) Boxplot der Durchmesser-Verteilungen der bei 700 °C auf γ -Al₂O₃ hergestellten Kohlenstoff-Nanofilamente in Abhängigkeit vom verwendeten Lösemittel.

aufweisen (Abb. 16b). Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen eine astartige und knochige Struktur mit zahlreichen Verzweigungen und eine oberflächliche Strukturierung, die

sich über die gesamte Röhrenlänge erstreckt. Aus einzelnen Palladiumkeimen scheinen teilweise mehrere Röhren zu wachsen. Die hellen Einschlüsse konnten als Pd-Partikel identifiziert werden, die sich von der Substratoberfläche ablösten. Gleichzeitig besitzt 1M-2P den größten Benetzungswinkel von $25,3^\circ$ gefolgt von Toluol mit $18,2^\circ$ und einem mittleren Röhrendurchmesser (d_{av}) von 85 nm.

Die Benetzungswinkel von Aceton, Isopropanol und THF betragen $12,3^\circ$, $9,2^\circ$ und $15,4^\circ$ und die mittleren Röhrendurchmesser entsprechend 49,1 nm, 44,7 nm und 43,8 nm. Folglich besteht eine direkte Korrelation zwischen Benetzungswinkel und Röhrendurchmesser. Die Röhren unterscheiden sich strukturell in Art und Anzahl an Knicken und Verzweigungen. Insbesondere Toluol bringt sehr stark defektbehaftete Röhren hervor. Die Katalysatorpartikel sind teilweise in den Röhren bzw. an den Enden lokalisiert. Aus dem Einsatz von THF resultieren eine homogene Abscheidung von Röhren auf der Oberfläche und eine vergleichsweise enge Durchmesser- und Verteilung (vgl. **Abb. 16d**). Aufgrund der strukturellen Beobachtungen und der Eindringtiefe der Palladiumpartikel in den Träger wurde im weiteren Verlauf der Arbeit im Zusammenhang mit der nasschemischen Aufbringung von Palladiumpartikeln THF als Lösemittel ausgewählt.

5.2.2 Einfluss unterschiedlicher Katalysatorvorbehandlungen

Dieser Abschnitt beschreibt verschiedene Einflussgrößen in Hinblick auf die Katalysatoraktivität, die Eigenschaften der erhaltenen Kohlenstoffprodukte und die Auswirkungen auf die daraus resultierende Porengrößenverteilung der Träger. Es ist bekannt, dass die thermische Vorbehandlung von Katalysatoren deren Eigenschaften beeinflussen können. In der Regel adsorbieren an der Katalysatorpartikeloberfläche Moleküle, die die aktiven Zentren belegen können. Je nach Stärke dieser molekularen Wechselwirkungen ist die Wahl der Temperatur für die thermische Vorbehandlung entscheidend. Diese bestimmt maßgeblich, zu welchem Zeitpunkt welche Moleküle die Partikeloberfläche verlassen und somit welche aktiven Zentren zur Verfügung stehen. [245]

Als Ausgangspunkt dienten mit Pd-Katalysator belegte Träger, die an Luft getrocknet und thermisch nicht vorbehandelt worden sind. Es wurde sowohl die Notwendigkeit einer anschließenden thermischen Vorbehandlung bei 250°C für 5 h unter Stickstoffatmosphäre als auch die Änderung der chemischen Zusammensetzung der Gasatmosphäre beim Aufheizvorgang untersucht. Die Parameter während des Wachstumsprozesses waren bei allen Proben konstant und angelehnt an das in **Abb. 11** dargestellte Regime mit einer Zieltemperatur

von 750 °C und einer Haltephase von 30 min. Die Aufheizraten betrugen 5 K/min und 4 K/min. Die Parametervariationen sind in **Tab. 11** dargestellt.

Tab. 11: Untersuchte Probenvorbehandlungen und entsprechende Atmosphärenzusammensetzung während des CVD-Prozesses

Proben- bezeichnung	Thermische Vorbehandlung	Atmosphären- zusammensetzung in der Aufheizphase	arithmetischer Röhrendurchmesser [nm]
Probe 1	250 °C/ N ₂ / 5 h	100 % N ₂	37,6 ± 27,7
Probe 2	250 °C/ N ₂ / 5 h	90 % N ₂ + 10 % H ₂	17,4 ± 7,9
Probe 3	-	100 % N ₂	44,9 ± 26,6

Aus den FEREM-Aufnahmen (**Abb. 17**) geht hervor, dass die abgeschiedenen Kohlenstoff-Nanofilamente strukturell zwar vergleichbare Eigenschaften aufweisen, sich jedoch in ihrer Durchmesser- und Verteilung unterscheiden.

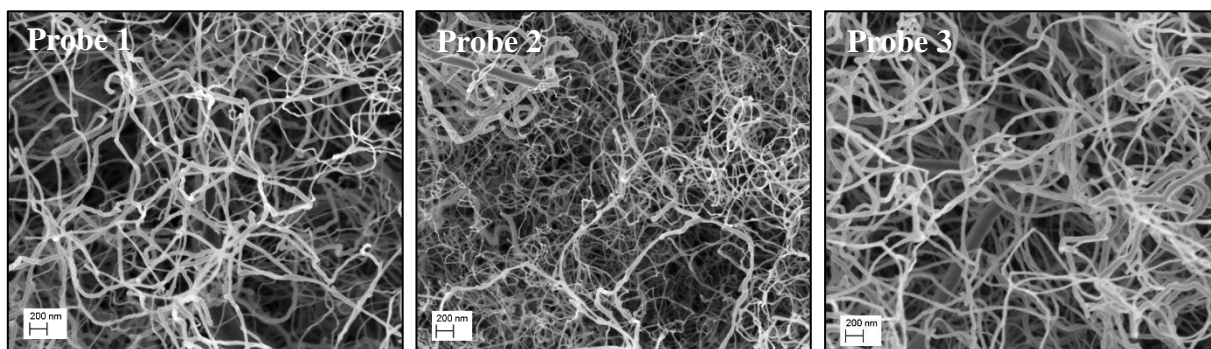


Abb. 17: FEREM-Aufnahmen von abgeschiedenen Kohlenstoff-Nanofilamenten auf γ -Al₂O₃ in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung und Atmosphärenzusammensetzung.

Die engste Durchmesser- und Verteilung konnte bei thermisch vorbehandelten Proben unter Einwirkung einer verdünnten Wasserstoffatmosphäre während der Aufheizphase erreicht werden. Der mittlere Röhrendurchmesser betrug 17 nm und damit in etwa die Hälfte im Vergleich zur thermisch vorbehandelten und nicht vorbehandelten Probe. Morphologisch sind alle Röhren geprägt von Verzweigungen und Knicken.

Tab. 12: Ermittelte infrarotspektroskopische Daten in Abhängigkeit von den in **Tab. 11** dargestellten Parametervariationen mit folgenden Restriktionen: $Y_{CNF/CNT} \leq Y_C$, $S_{CNF/CNT} \leq S_C$ und $m_{CNF/CNT} \leq m_C$

Proben- bezeichnung	X_{CH_4} [%]	Y_C [%]	S_C [%]	m_C [mg]
Probe 1	31,4	28,9	92,3	98,8
Probe 2	27,2	23,4	86,2	78,6
Probe 3	32,8	29,9	91,2	96,2

Aus den *inline* durchgeführten infrarotspektroskopischen Untersuchungen konnten die in **Tab. 12** dargestellten Daten gewonnen werden. Die Betrachtung der abgeschiedenen Massen an Kohlenstoff zeigt, dass die thermisch vorbehandelte und unter verdünnter Wasserstoffatmosphäre aufgeheizte Probe (Probe 2) eine im Vergleich zu Probe 1 geringere Massenzunahme aufweist, was sich ebenfalls im Methanumsatz und Ausbeute widerspiegelt. Der Wachstumsprozess läuft somit unter reiner Stickstoffatmosphäre selektiver ab, was nahezu vergleichbare Daten von Probe 1 und Probe 3 belegen. In Hinblick auf die Katalysatoraktivität scheint eine thermische Vorbehandlung bei gleicher Atmosphärenzusammensetzung während der Aufheizphase keinen Einfluss zu haben. Bei der Betrachtung des zeitaufgelösten Methanumsatzes aller drei Proben ist ein ähnlicher Verlauf erkennbar, wobei jedoch bei Probe 2 nach ca. 7 min der Methanumsatz sprunghaft abnimmt (vgl. **Abb. 18**).

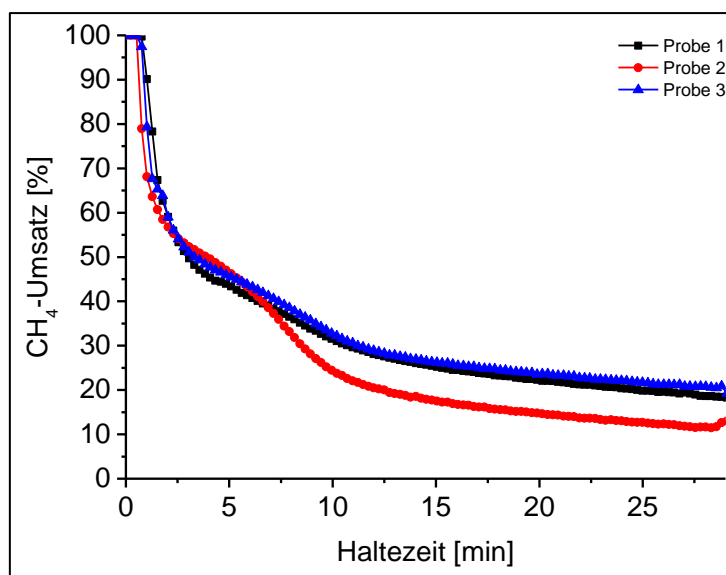


Abb. 18: Zeitaufgelöster Methanumsatz über die Wachstumszeit bei Zieltemperatur von 750 °C für 30 min mit 20 % CH₄.

Im Rahmen der Untersuchungen konnten die für die katalytische Methanzerersetzung verantwortlichen aktiven Zentren nicht bestimmt werden. Es liegt jedoch nahe, dass die katalytische Aktivität aus einem Verhältnis von Pd⁰ und Pd²⁺ resultiert, ähnlich wie bei der Oxidationsreaktion von Methan mittels Pd-Katalysator. In diesem Zusammenhang wird argumentiert, dass PdO die aktive Phase ist und Pd komplett inaktiv ist [246]. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass eine hohe katalytische Aktivität aus einem bestimmten Verhältnis von PdO und Pd resultiert [247]. Auch wenn in diesem Fall eine katalytische Methanzerersetzung unter sauerstofffreier Atmosphäre betrachtet wird, gibt der Verlauf des Methanumsatzes von Probe 1 und Probe 3 einen Hinweis darauf, dass die PdO Phase die aktivere ist. Unter der Annahme, dass sich beim Aufheizen unter verdünnter Wasserstoffatmosphäre ein höherer

Anteil an metallischem Pd im Katalysator befindet, wird demnach die Katalysatoraktivität frühzeitig abnehmen. WENGE ET AL. [248] betrachteten unterschiedliche Einflussfaktoren auf die katalytische Aktivität von Palladiumkatalysatoren hinsichtlich der Methanoxidation. Sie schreiben dem Support, der Präparationsmethode und Dotierungen signifikanten Einfluss zu. Bei der Analyse der Porengrößenverteilungen sind jedoch große Unterschiede zu beobachten (vgl. **Abb. 19**).

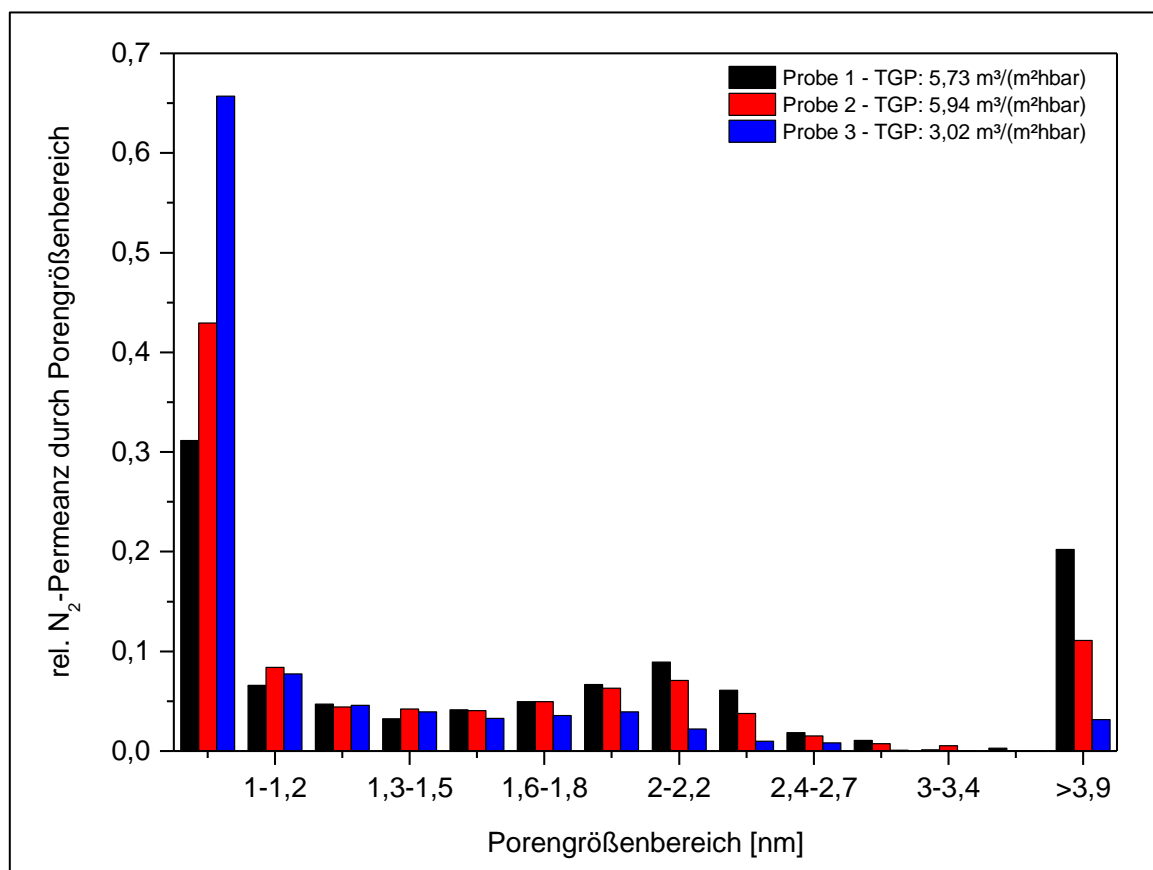


Abb. 19: Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse aus Permporosimetrieuntersuchungen: Relativer Stickstofffluss durch den mit einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht versehenen Träger in Abhängigkeit vom betrachteten Porengrößenbereich und die Trockengaspermeanz (TGP) in Abhängigkeit von der Vorbehandlung. Permporosimetrie wurde mit Stickstoff und Cyclohexan gemessen.

Die Trockengaspermeanz durch die Träger und den sich darauf befindlichen Kohlenstoffabscheidungen liegt bei den thermisch vorbehandelten Proben um ca. das Doppelte höher als bei der nicht vorbehandelten Probe 3. Bei genauerer Auflösung der Flussabhängigkeit durch die einzelnen Porengrößenbereiche lässt sich erkennen, dass bei der nicht vorbehandelten Probe ca. 65 % des Gasflusses durch Poren dringt, die kleiner als 1 nm sind, was vergleichsweise zu Probe 1 mehr als doppelt so viel ist. Wird das Augenmerk auf den hinteren Porengrößenbereich gelegt, so ist ein teilweise hoher Defektfluss erkennbar, welcher bei der nicht vorbehandelten Probe am kleinsten ist. Für Trennanwendungen im Angström-Bereich ist eine möglichst defektfreie Membran essentiell. Dieser Anspruch wird von der nicht

vorbehandelten Probe besser erfüllt, als von den thermisch vorbehandelten. Aufgrund der annähernd gleichen Werte für die Trockengaspermeanz thermisch vorbehandelter Proben und für den porengrößenabhängigen Flussverlauf kann der thermischen Vorbehandlung ein signifikanter Einfluss zugesprochen werden.

Im zweiten Schritt wurde der Einfluss der Konditionierungszeit des Katalysators bei Zieltemperatur untersucht. Dafür wurden nicht vorbehandelte mit Katalysator belegte Proben bei 750 °C unterschiedlichen Haltezeiten unter Stickstoffatmosphäre ausgesetzt und erst im Anschluss die Kohlenstoffquelle aufgegeben, um zum einen Rückschlüsse über die Katalysatoraktivität ziehen zu können und zum anderen Strukturänderungen der Nanofilamente zu beobachten.

Tab. 13: Darstellung der Versuchsbedingungen zur Konditionierung des Katalysators unter Stickstoffatmosphäre

Proben- bezeichnung	Vorbehandlung	Konditionierungszeit bei 750 °C [h]	arithmetischer Röhrendurchmesser [nm]
Probe 4	-	0	$44,9 \pm 26,6$
Probe 5	-	1	$35,6 \pm 24,9$
Probe 6	-	2	$29,6 \pm 20,0$
Probe 7	-	4	$40,7 \pm 25,4$
Probe 8	-	6	$35,7 \pm 31,8$

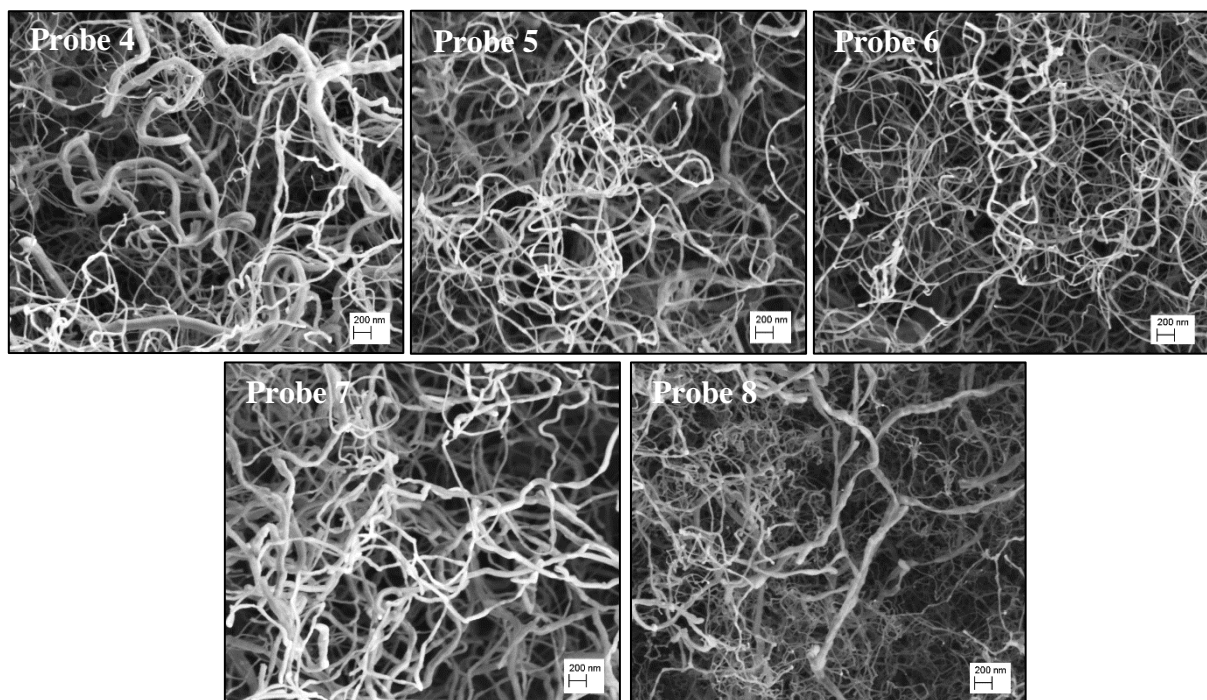


Abb. 20: FEREM-Aufnahmen von Proben mit unterschiedlicher Vorbehandlung bei Zieltemperatur auf einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht.

Bei der Abscheidung von KNFs auf den mit Pd-Partikeln belegten Trägern wurden die Aufheizraten von 5 K/min und 4 K/min auf 10 K/min und 8 K/min verdoppelt. Die Versuchsbedingungen und Röhrendurchmesser sind in **Tab. 13** dargestellt. Die in **Abb. 20** dargestellten FEREM-Aufnahmen zeigen repräsentative Bilder der hergestellten Kohlenstoff-Nanofilamente. Es zeigt sich ein ungeordnetes Wachstum mit teilweise stark schwankenden Röhrendurchmessern. Die arithmetischen Werte und die hohen Standardabweichungen der einzelnen Proben lassen auf eine breite Durchmesser-Verteilung schließen. Die Werte schwanken zwischen etwa 45 nm und 30 nm. Demnach besitzen die Röhren, deren Katalysator vorher nicht konditioniert wurde, den größten mittleren Durchmesser von 44,9 nm. Ein minimaler Durchmesser konnte nach einer Konditionierungszeit von 2 h mit 29,6 nm beobachtet werden. Die Katalysatoraktivität nimmt mit zunehmender Konditionierungszeit zu. Der Methanumsatz konnte von 34,9 % auf 56,5 %, bei gleicher Selektivität, gesteigert werden. Die abgeschiedene Masse an Kohlenstoff erhöht sich von 100,6 mg auf 164,3 mg (vgl. **Tab. 14**).

Tab. 14: Ermittelte infrarotspektroskopische Daten in Abhängigkeit der in **Tab. 13** dargestellten Parametervariationen mit folgenden Restriktionen: $Y_{\text{CNF/CNT}} \leq Y_{\text{C}}$, $S_{\text{CNF/CNT}} \leq S_{\text{C}}$ und $m_{\text{CNF/CNT}} \leq m_{\text{C}}$

Proben- bezeichnung	X_{CH_4} [%]	Y_{C} [%]	S_{C} [%]	m_{C} [mg]
Probe 4	34,9	32,3	92,6	100,6
Probe 5	52,5	45	85,7	141,2
Probe 6	55,2	54,2	98,2	169,5
Probe 7	56,3	49	87	154,5
Probe 8	56,5	52,3	92,6	164,3

5.2.3 Einfluss der Synthesetemperatur und CH₄ als Kohlenstoffquelle

In **Abb. 21** sind FEREM-Aufnahmen der erhaltenen Kohlenstofffilamente bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen im Bereich von 700 – 850 °C gezeigt. Die mit Pd-Partikel belegten Träger sind vor dem CVD-Prozess thermisch nicht vorbehandelt worden.

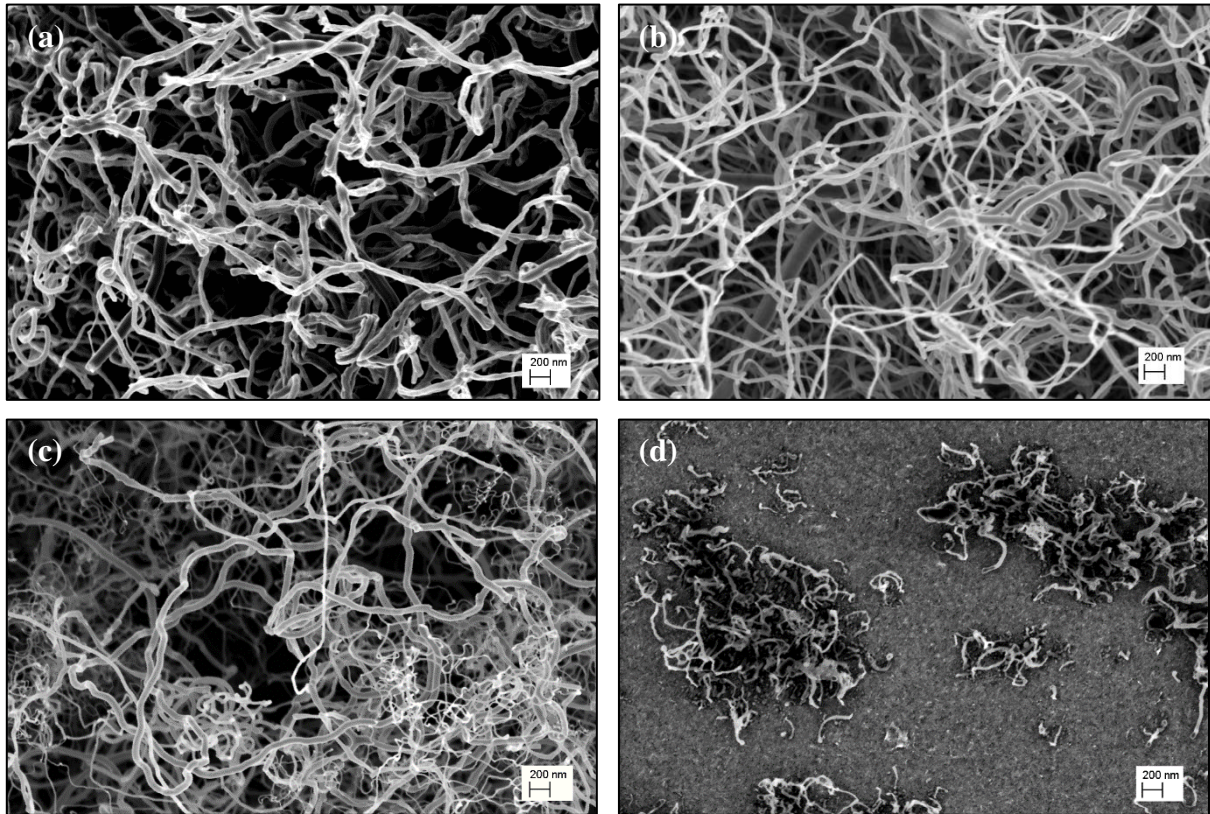


Abb. 21: FEREM-Aufnahmen von Nanoröhren, synthetisiert auf γ -Al₂O₃ bei (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C und (d) 850 °C.

Im Allgemeinen ist bei allen Temperaturen ebenfalls ein ungeordnetes Wachstum erkennbar. In **Abb. 21a** deutet sich an, dass die bei 700 °C synthetisierten Röhren sehr viele Verzweigungen, Knicke und eine raue Oberfläche aufweisen. Besonders die dickeren Röhren zeigen eine Graduierung der Wandaußenseite, was durch eine topographisch raue Oberfläche hervorgerufen wird. Durch Erhöhung der Synthesetemperatur auf 750 °C werden eine glattere Oberfläche der Röhren und weniger Verzweigungen generiert. Aus einer weiteren Erhöhung der Synthesetemperatur auf 800 °C bzw. 850 °C ist keine signifikante Änderung des oberflächlichen Röhrencharakters erkennbar, allerdings nimmt die Ausbeute an Nanoröhren bei 850 °C rapide ab. Das spiegelt sich in einem inhomogenen Wachstum auf der Trägerinnenseite wieder, so dass auf der Substratoberfläche nur sporadisch Nanotubes wachsen. Deutliche Unterschiede ergeben sich in Bezug auf die Durchmesser-Verteilung der Röhren (**Abb. 22**). Auffällig ist, dass der Röhrendurchmesser mit steigender Synthesetemperatur abnimmt. Der Unterschied zwischen den 700 °C und 750 °C hergestellten Röhren in Hinblick

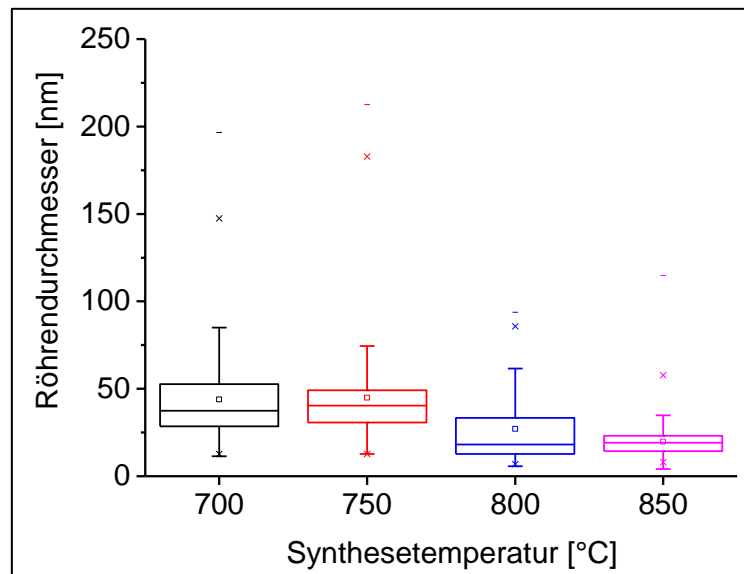


Abb. 22: Boxplot der Durchmesser-Verteilung in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur der hergestellten Nanoröhren.

auf den arithmetischen Durchmesser ist geringfügig. Er beträgt 43,9 nm und 44,8 nm, wohingegen der Median leicht nach oben von 37,5 nm zu 40,6 nm verschoben ist. Aus **Abb. 21c** geht hervor, dass einer großen Anzahl dünner Röhren eine verhältnismäßig geringe Anzahl dickerer Röhren gegenübersteht, was zu einer Verbreiterung der Durchmesser-Verteilung führt, die Ansätze eines bimodalen Charakters aufweist. Bei 850 °C wird die engste Verteilung erhalten mit einem arithmetischem Mittelwert von 19,7 nm und einem Median von 19,2 nm. Ein Einfluss der Synthesetemperatur auf die Röhrenlänge ist nur visuell aus den FEREM-Aufnahmen ableitbar, da sich eine Vermessung bei unausgerichteten Röhren schwierig gestaltet. Anhand der in **Abb. 21** dargestellten elektronenmikroskopischen Aufnahmen lässt sich schlussfolgern, dass die längsten Röhren wahrscheinlich bei einer Temperatur von 750 °C hergestellt wurden.

Die Untersuchung der Mikrostruktur der Nanoröhren erfolgte mittels TEM (TEM-1). In **Abb. 23** sind Übersichtsbilder der erhaltenen Kohlenstofffilamente in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur dargestellt. Die bei einer Temperatur von 700 °C abgeschiedenen Röhren weisen eine Herringbone-Struktur mit einem geschlossenen Kern auf. Durch Erhöhung der Synthesetemperatur auf 750 °C bilden sich lokale Hohlräume entlang der Röhrenachse aus, wodurch sich ein bambusartiger Charakter der Herringbone-Struktur andeutet. Die Ausprägung der bambusartigen Segmente wird mit weiterer Erhöhung der Synthesetemperatur dominanter, so dass bei 800 °C zum einen BS-MWCNF (**b**amboo-**s**haped **m**ultiwalled **c**arbon **n**anofiber) und zum anderen BS-MWCNF mit Herringbone-Struktur vorliegen.

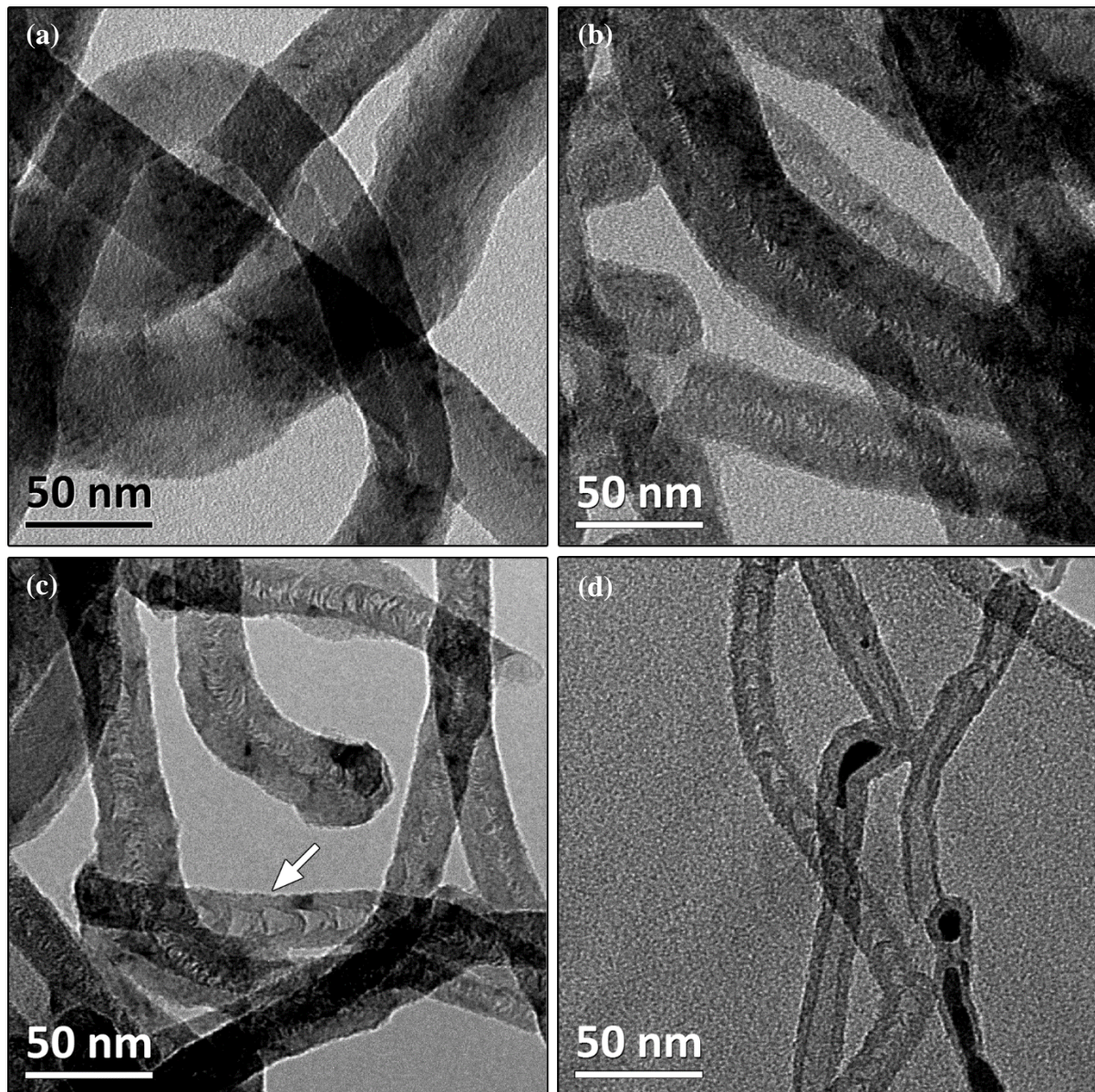


Abb. 23: TEM-Aufnahmen der erhaltenen Nanoröhren bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen. (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C und (d) 850 °C. Der weiße Pfeil deutet die MWCNF-Struktur an.

Die Herringbone-Struktur geht bei 850 °C in BS-MWCNF und BS-MWCNT über. Eine repräsentative Aussage in Bezug auf die vorliegenden Verhältnisse zwischen BS-MWCNF und MWCNT war aufgrund der geringen Ausbeute bei 850 °C nicht möglich. Einen detaillierteren Einblick in die Struktur der Nanoröhren erlauben hochauflösende TEM-Untersuchungen (HRTEM). In **Abb. 24** sind repräsentative hochaufgelöste TEM-Aufnahmen der hergestellten Nanoröhren für jede Synthesetemperatur dargestellt. Die Nanoröhren bei 700 °C weisen eine deutliche Herringbone-Struktur mit dem vergleichsweise größten Durchmesser auf. An den Außenbereichen der Röhre sind ungeordnete Bereiche erkennbar, die auf Defekte schließen lassen. Der eingeschlossene Winkel zwischen den Netzebenen (2φ) wurde zunächst händisch aus den sich im Bild befindlichen FFT (Fast Fourier Transformation) Diffraktogrammen

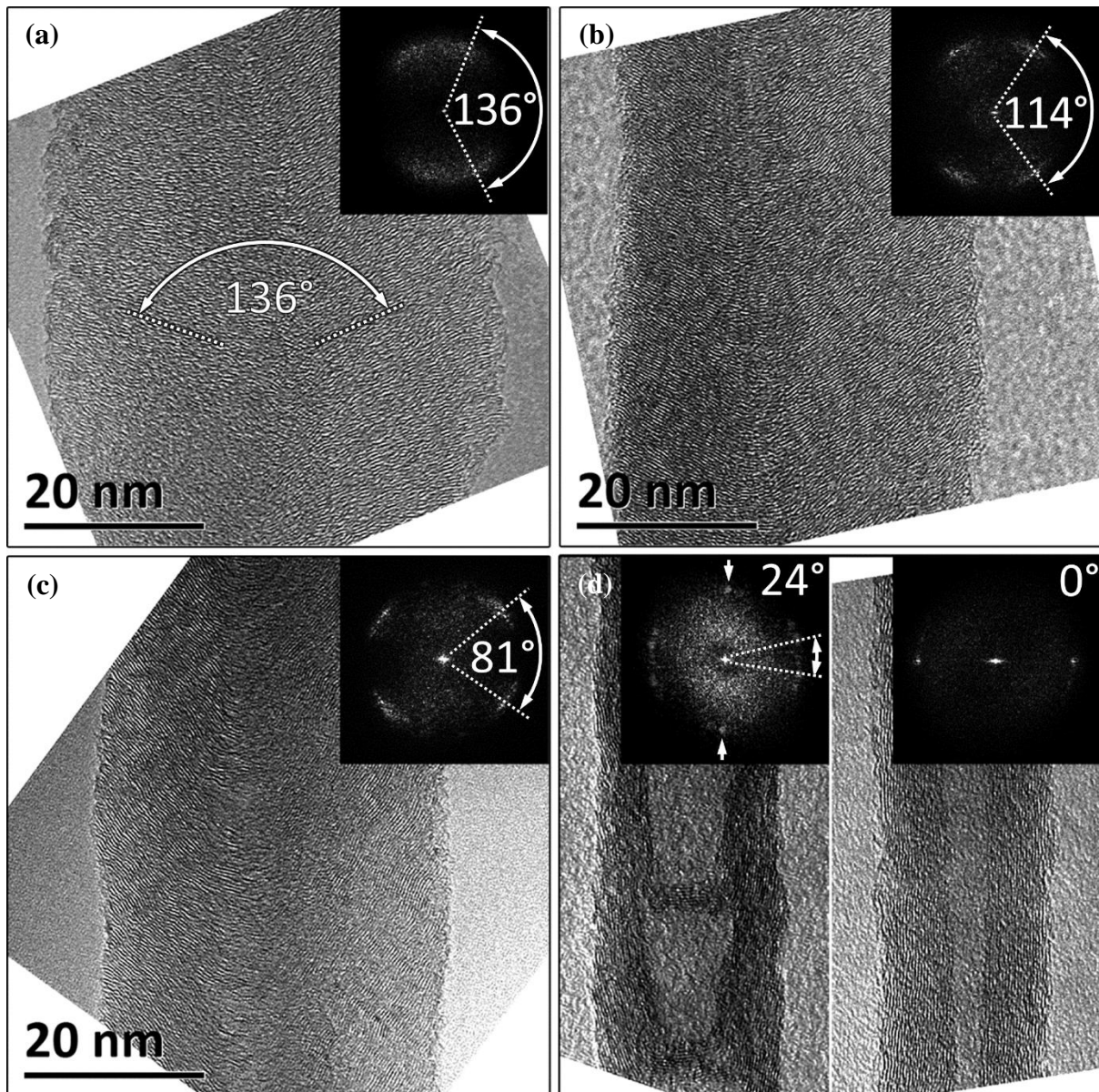


Abb. 24: Repräsentative HRTEM-Aufnahmen der Kohlenstoff-Nanofilamenten bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen. (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C, (d) 850 °C. In den Aufnahmen befinden sich die FFT Diffraktogramme mit zugehörigem eingeschlossenem Winkel der Netzebenen (entspricht hier 2ζ). Die Pfeile in (d) zeigen die Reflexe der horizontal verlaufenden Netzebenen. Der Maßstab in (d) ist gleich dem der anderen Bilder, allerdings aufgrund der Sichtbarkeit nicht dargestellt.

bestimmt. Die Graphenebenen zeigen eine breite Verteilung, die sich im FFT Diffraktogramm durch eine kreisförmige Punktwolke widerspiegelt, was auf die Welligkeit der Graphenebenen zurückgeführt werden kann. Für die Bestimmung des mittleren Winkels zwischen den Netzebenen wurde das Maximum aus dem FFT Diffraktogramm verwendet.

Bei der Synthesetemperatur von 750 °C beträgt 2ζ 114 ° anstatt 136 °. Es ist auffällig, dass die Reflexe im FFT Diffraktogramm schärfer werden und die Verteilung enger wird. Durch weitere Erhöhung der Synthesetemperatur auf 800 °C sind bambusartige Bereiche innerhalb der Röhre erkennbar. Der eingeschlossene Winkel zwischen den Graphenebenen nimmt ab auf 81 ° und

die Reflexe aus den FFT Diffraktogramm scheinen deutlich ausgeprägter zu sein. Eine weitere Erhöhung der Synthesetemperatur auf 850 °C resultiert in einer Mischung aus BS-MWCNF mit 2ζ von etwa 24 ° und MWCNT mit parallel ausgerichteten Graphenebenen ($2\zeta = 0^\circ$). Die in **Abb. 24d** hervorgehobenen Pfeile zeigen Reflexe der horizontal verlaufenden Netzebenen, was eine strukturelle Eigenschaft von Bambusstrukturen ist. LEE ET AL. [249] zeigten ebenfalls, dass der Netzebenenabstand und der eingeschlossene Winkel zwischen den Graphenebenen mit zunehmender Synthesetemperatur abnehmen. Für jede Analyse sind vier repräsentative Röhren hinsichtlich Durchmesser, Netzebenenabstand (d_{hkl}) und eingeschlossenem Winkel zwischen den Netzebenen untersucht worden. Die Ergebnisse sind in **Tab. 15** zusammengefasst.

Tab. 15: Aus HRTEM Untersuchungen ermittelte morphologische und kristalline Eigenschaften der CNFs/ CNTs

Synthesetemperatur [°C]	arithmetischer Röhrendurchmesser [nm]	d_{hkl} [nm]	2ζ [°]
700	44 ± 2	$0,380 \pm 0,009$	138 ± 14
750	41 ± 3	$0,373 \pm 0,011$	113 ± 9
800	33 ± 5	$0,355 \pm 0,015$	84 ± 13
850	21 ± 3	$0,340 \pm 0,009$	0; 23 ± 7

Mit steigender Synthesetemperatur nimmt der mittlere Röhrendurchmesser von 44 nm auf 21 nm ab. Der Netzebenenabstand sinkt auf 0,34 nm, was dem in der Graphitstruktur mit 0,335 nm sehr nahe kommt. Die bei 850 °C hergestellten Röhren weisen zwei unterschiedliche Röhrenarten mit unterschiedlichen 2ζ jedoch mit gleichem Netzebenenabstand auf. LEE ET AL. [249] beobachteten eine Zunahme des Röhrendurchmessers mit steigender Synthesetemperatur. Sie stellten CNFs unter Verwendung von Acetylen auf Palladium geträgerten Al_2O_3 her. Diese Beobachtung steht in Kontrast zu den vorgestellten Untersuchungen, wo der mittlere Röhrendurchmesser mit steigender Synthesetemperatur abnimmt. Bei MWCNTs existiert eine direkte Abhängigkeit zwischen Röhrendurchmesser und dem Abstand zwischen den konzentrisch verlaufenden Röhren; mit steigendem Röhrendurchmesser nimmt der Abstand zwischen den einzelnen Röhren ab [250]. Um den mittels HRTEM-Untersuchungen gewonnenen Netzebenenabstand zu verifizieren, wurden verschiedene Proben mittels XRD untersucht.

Die entsprechenden Röntgendiffraktogramme sind in **Abb. 25** abgebildet. Das blaue Diffraktogramm repräsentiert den reinen Al_2O_3 Träger mit innenliegender γ - Al_2O_3 -Schicht und charakteristischen Korundreflexen, die bei allen gezeigten Diffraktogrammen dominieren.

Die aufgebrachten Kohlenstoff-Nanofilamente zeigen sowohl bei 700 °C als auch bei 800 °C keine ausreichend starken Reflexe, die eine Phasenanalyse ermöglichen würden. Lediglich bei einem 2-Theta Wert von ca. 26 ° ist eine Schulter zu erkennen, die diesem Material zugeordnet werden kann. Aus diesem Grund ist eine Charakterisierung der hergestellten Nanoröhren anhand von XRD nur begrenzt möglich.

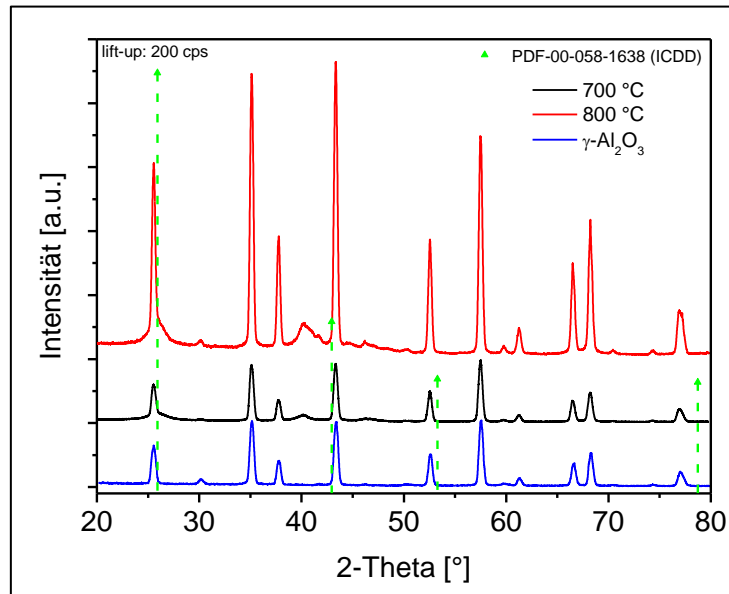


Abb. 25: Röntgendiffraktogramme des reinen Trägers als Referenzmaterial, des Trägers mit sich darauf befindlichen bei 700 °C und 800 °C synthetisierten Kohlenstoff-Nanofilamenten. Die eingezeichneten grünen Marker repräsentieren charakteristische Reflexe von Nanoröhren. Strukturdaten wurden der ICDD entnommen. Pdf-Card: 00-058-1638.

Weiterführende Untersuchungen in Bezug auf Güte und Qualität der Röhren ermöglicht die Ramanspektroskopie. Die bekanntesten Banden in CNTs sind die G-Bande und die D-Bande bei Wellenzahlen von $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ [251]. Die G-Bande korrespondiert mit den sp^2 -hybridisierten C-C-Bindungen und entspricht der tangentialen Schwingungsmode der Kohlenstoffatome (E_{2g}). Die zweite bedeutsame Schwingungsmode ist die D-Bande, welche auf einen Doppel-Resonanz-Prozess zurückzuführen ist. Die Lage dieser Schwingung ist somit abhängig von der Anregungswellenlänge und charakteristisch für Defekte (disorder Mode) in der sp^2 -hybridisierten Bindungsanordnung [58]. Sie entspricht damit sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffbindungen, die verschiedenen Defekten zugeordnet werden können.

Eine weitere Bande tritt bei etwa 2700 cm^{-1} auf. Diese wird als G'-Bande bezeichnet (teilweise als D* oder 2D) und entspricht dem ersten Oberton der D-Bande. Sie basiert ebenfalls auf einem Doppel-Resonanz-Prozess in dem zwei Phononen involviert sind und ist ein Maß für die Fernordnung im System [63]. Insbesondere ein- und zweiwandige Röhren sind sehr detailliert mittels Ramanspektroskopie untersucht worden [65, 252–256]. Neben den bereits

beschriebenen charakteristischen Banden verfügen SWCNTs über spezielle Banden im unteren Wellenzahlbereich. Diese Banden werden als Radial Breathing Modes (RBM) bezeichnet und liegen im Bereich von $100 - 500 \text{ cm}^{-1}$ [253]. Anhand dieser Banden lassen sich Rückschlüsse über die Durchmesser- und Verteilung der Probe ziehen, da die Bandenlage indirekt proportional zum Röhrendurchmesser ist [257].

Weiterhin kann über die Gestalt der G-Bande und deren Aufspaltung eine Aussage darüber getroffen werden, ob der Charakter der Röhre metallischer oder halbleitender Natur ist. Diese Aufspaltung ist bei MWCNTs nicht erkennbar, da eine viel größere Durchmesser- und Verteilung in der Probe existiert, wodurch dieser Effekt nur begrenzt zu beobachten ist. Zur Beurteilung der Qualität der Röhren wird oftmals das Intensitätsverhältnis von D-Bande zu G-Bande verwendet [258, 259]. Je kleiner dieses Verhältnis wird, desto höher ist die strukturelle Güte der Röhren. Ergänzend hierzu existiert die Meinung, dass das Verhältnis aus G'-Bande und D-Bande zur Beurteilung der strukturellen Unordnung besser geeignet ist, da der Ursprung dieser Banden gleiche Phononen beinhaltet [260]. Die Ramanspektren in **Abb. 26a** zeigen ausgeprägte D- und G-Banden. Bei Betrachtung der zweiten Ordnung sind primär sehr breite und verschwommene G'-Banden zu erkennen. Eine Ausnahme bildet dabei die bei 800 °C synthetisierte Probe, welche die intensivitätsstärkste G'-Bande aufweist. Auffällig ist die asymmetrische Form der G-Bande, die eine Schulter bei etwa 1615 cm^{-1} erkennen lässt. Diese Schulter könnte der E_2 -Mode zugeordnet werden, die aufgrund der im Vergleich zu MWCNT notwendigen höher gekrümmten Faltung der Graphenlage zu einer MWCNF und durch den Symmetriebruch ramanaktiv wird [261]. Der genaue Ursprung dieser Mode ist nicht vollends aufgeklärt. VIDANO und FISCHBACH [262] postulieren, dass diese Mode in direktem Zusammenhang mit der strukturellen Unordnung steht. An dieser Stelle sei angemerkt, dass diese Bande bei MWCNTs

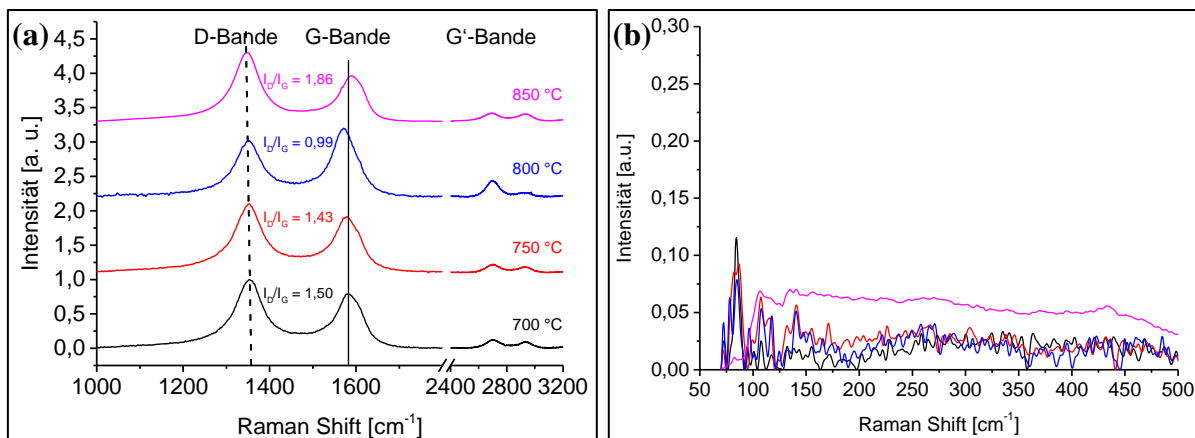


Abb. 26: (a) Ramanspektren ab 1000 cm^{-1} mit I_D/I_G -Verhältnis in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur. Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 1,69; 1,51; 1,35 und 1,24. (b) RBM-Bereich der Ramanspektren aller vier Proben bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen.

nicht auftritt [263]. Die in **Abb. 26a** dargestellten I_D/I_G -Verhältnisse resultieren aus der integralen Intensität der gefitteten Spektren. Für deren Auswertung wurde am Fraunhofer IKTS ein auf LabView basierender Auswertealgorithmus geschrieben, der die D-Bande, die G-Bande und die G' -Bande als auch die Kombinationsschwingung von D und G bei $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ mit Lorentzfunktionen anpasste. Das primäre Ziel war es dabei, die auftretende Schwingungsmode bei ca. 1612 cm^{-1} zu separieren, was aufgrund eines relativ großen Fehlers nicht gelang. Resultierend daraus wurde für die Fläche der G-Bande die integrale Intensität beider zugrunde liegenden Banden verwendet. Alle weiteren Banden wurden jeweils mit einer Lorentzfunktion angepasst. Die Güte des Fits wird durch einen R^2 -Wert angegeben. Dieser entspricht der Summe der Fehlerquadrate aus der Differenzkurve. Je kleiner dieser Wert wird, desto besser ist die Anpassung der gefitteten Kurven an das Originalspektrum.

Es zeigt sich, dass die bei 800 °C synthetisierten Röhren mit einem I_D/I_G -Verhältnis von 0,99 die beste strukturelle Güte aufweisen und die größte Kristallitgröße der Graphitcluster besitzen. Einen linearen Zusammenhang zwischen der reziproken Kristallitgröße und dem Intensitätsverhältnis von I_D/I_G fanden TUINSTRA und KOENIG an Graphit bereits im Jahr 1970 [264]. Die Berechnung der Kristallitgröße L_a lässt sich durch folgenden mathematischen Zusammenhang ausdrücken [265]:

$$L_a = 4,4 \text{ nm} \cdot \left[\frac{I_D}{I_G} \right]^{-1} \quad \text{Gl. 29}$$

Es sei angemerkt, dass die damit errechneten Werte lediglich eine Abschätzung der Kristallitgrößen zulassen. Der Faktor von 4,4 nm ist abhängig von der Wellenlänge der anregenden Strahlung und besitzt seine Gültigkeit für eine Wellenlänge von 514,5 nm [266]. Anhand der Beziehung in Gleichung 29 würde die Kristallitgröße von den bei 800 °C synthetisierten Röhren mit 4,45 nm am größten sein. Es gilt, je kleiner das I_D/I_G -Verhältnis, desto weniger Gitterstörungen weist das Material auf und desto größer ist die intraplanare Kristallitgröße. Unter Berücksichtigung, dass der Ursprung der G' -Bande in einem Zwei-Phononen-Prozess obliegt und somit ein Maß für die Fernordnung im System ist, erlaubt deren Intensität eine Abschätzung des Unordnungsgrades. Dieser scheint bei der 800 °C synthetisierten Probe am kleinsten zu sein. **Abb. 26b** zeigt den unteren Wellenzahlbereich der Röhren in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur. Es lassen sich keine RBM-Banden erkennen, was auf die Abwesenheit von SWCNTs und DWCNTs hindeutet. Dies konnte anhand von HRTEM Untersuchungen bestätigt werden. In **Abb. 27a** sind I_D/I_G - und $I_{G'}/I_D$ -

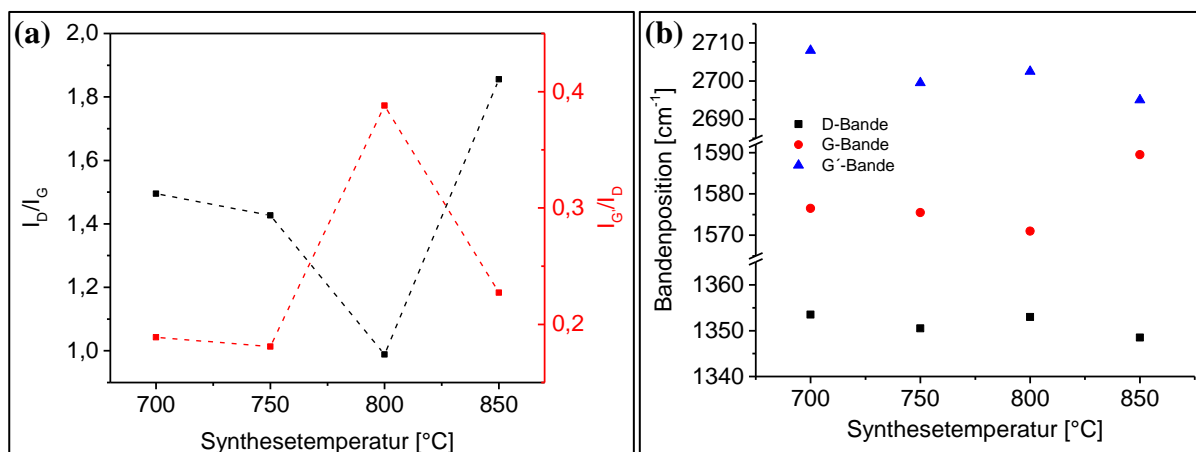


Abb. 27: (a) Darstellung des I_D/I_G - und I_G/I_D -Verhältnisses in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur. (b) Verschiebung der D-, G- und G'-Bande in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur.

Verhältnis über die Synthesetemperatur aufgetragen. Beide Verhältnisse folgen einem entgegengesetzten Trend, d. h. dass I_G/I_D -Verhältnis steigt bei Zunahme struktureller Güte der Röhren, während das I_D/I_G -Verhältnis abnimmt. Darüber hinaus ist eine Variation der Bandenlagen erkennbar. Während die Lage der D-Bande kaum Änderungen aufweist, verschiebt sich die Position der G-Bande zu kleineren Wellenzahlen und steigt bei den 850 °C hergestellten Röhren wieder auf 1590 cm⁻¹ an. Ebenso ist mit steigender Synthesetemperatur eine kontinuierliche Verschiebung der G'-Bande zu kleineren Wellenzahlen beobachtbar. Ein wichtiger, für die Anwendung entscheidender Aspekt ist die thermische Stabilität der Röhren. Für diese Betrachtungen wurden diese sorgsam mechanisch von der Innenseite der keramischen Substrate getrennt und anschließend mittels thermischer Analyse unter Luftatmosphäre untersucht. In **Abb. 28a** sind die Masseverluste der einzelnen Proben in Abhängigkeit von der Aufheiztemperatur dargestellt, wobei aufgrund der geringen Ausbeute eine Untersuchung an

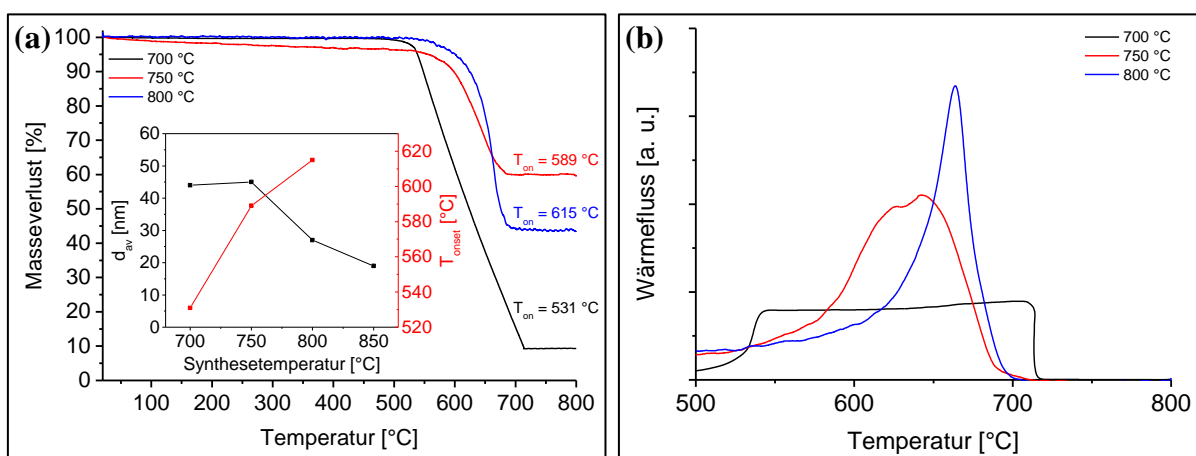


Abb. 28: (a) TG-DTA-Analyse unter Luftatmosphäre der bei unterschiedlicher Synthesetemperatur hergestellten Nanoröhren mit den ermittelten Onset-Temperaturen. (b) Zugehöriger bei der Oxidation auftretender Wärmefluss. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug bei allen Proben 5 K/min.

850 °C synthetisierten Röhren nicht möglich war. Es zeigt sich, dass die Oxidationsstabilität der Nanostrukturen (Onset-Temperaturen) mit steigender Synthesetemperatur zunimmt und deren mittlerer Durchmesser abnimmt. Weiterhin nimmt die Oxidationsstabilität mit kleiner werdenden Netzebenenabstand und abnehmenden 2ζ zu. Im Kontext zu den ramanspektroskopischen Daten lässt sich schlussfolgern, dass die Röhren mit dem kleinsten I_D/I_G - und dem höchsten I_G/I_D -Verhältnis die höchste strukturelle Güte und gleichzeitig die höchste Oxidationsstabilität aufweisen. Die in der Literatur vorhandenen Angaben bzgl. thermischer Stabilität von MWCNTs, SWCNTs und CNFs werden teilweise kontrovers diskutiert. YAO ET AL. [267] geben an, dass Röhren mit kleinem Durchmesser bei geringen Temperaturen oxidieren können. Die Ursache dafür ist in der höheren Krümmungsenergie der Röhren zu finden. Konträr hierzu existieren Untersuchungen von SERP ET AL. [87] aus denen hervor geht, dass die thermische Beständigkeit von SWCNTs unter Luftatmosphäre bei etwa 800 °C liegt und somit wesentlich höher ist als die von MWCNTs mit ca. 650 °C. Aufgrund des mehrwandigen Aufbaus von MWCNTs ist die Wahrscheinlichkeit kristalline Fehler aufzufinden wesentlich höher im Vergleich zu einwandigen Röhren. Demnach wird die Anzahl entsprechend höher sein, woraus die geringere thermische Stabilität resultiert. Für CNFs wird ein breiter Stabilitätsbereich von 600 - 900 °C angegeben, woraus kein erstrebenswerter Vergleich möglich ist. In den dargestellten Untersuchungen korreliert die Abnahme des Röhrendurchmessers mit der thermischen Stabilität, allerdings scheint die strukturelle Güte der Röhren einen höheren Einfluss zu besitzen. Je weniger Defekte in den Nanostrukturen enthalten sind, desto thermisch stabiler sind sie.

In **Abb. 28b** ist der bei der Oxidation entstehende Wärmefluss dargestellt. Es zeigt sich, dass die bei 700 °C hergestellten Röhren sehr langsam und gleichmäßig oxidieren. Der Oxidationsvorgang erstreckt sich über einen größeren Bereich. Aus den Ramanuntersuchungen geht hervor, dass die Röhren bei 700 °C eine intensitätsstarke D-Bande aufweisen, die sich aus der Summation der Defektanzahl aufgrund der breiten Durchmesser- und Defektverteilung ergeben oder aus verbleibenden amorphen Kohlenstoffstrukturen. In der Annahme, dass stark fehlerbehaftete Strukturen zuerst oxidieren, korreliert die integrale Intensität der D-Bande mit dem Oxidationsverhalten der Röhren. Je geringer die integrale Intensität der D-Bande ist, desto höher ist die strukturelle Güte der Röhren und desto kleiner ist ihr Oxidationsbereich. Mittels zeitaufgelöster Infrarotspektroskopie wurde die Umsetzung an CH_4 über die Zeit detektiert und daraus Umsatz (X_{CH_4}), Ausbeute (Y_C) und Selektivität (S_C) bestimmt. In **Abb. 29a** sind die Kurvenverläufe des Umsatzes an Eduktgas während der Wachstumsphase gezeigt.

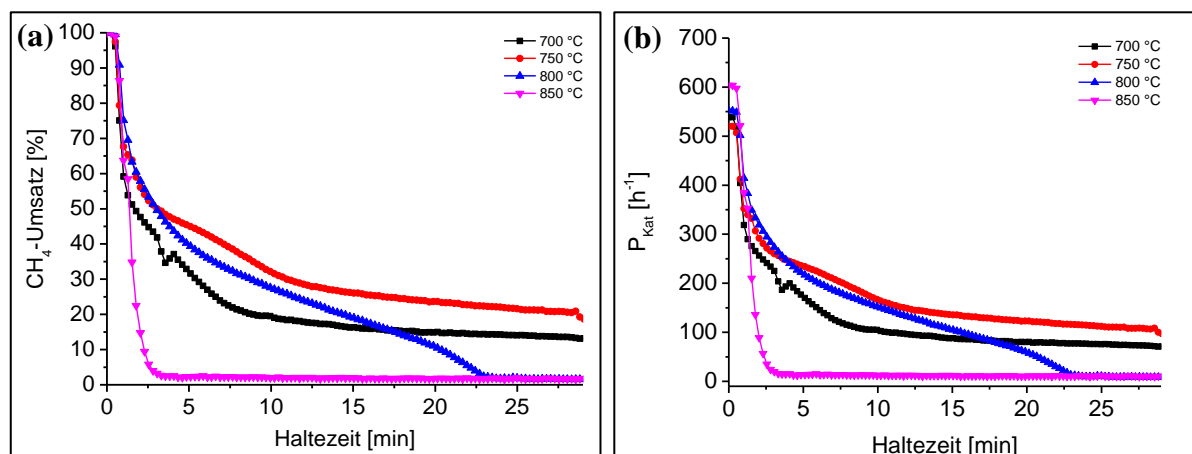


Abb. 29: (a) Zeitaufgelöste Messung des CH_4 -Umsatzes über die konstante Haltezeit, (b) Berechnete Katalysatorleistung (P_{Kat}) in Abhängigkeit von der Haltezeit.

Die höchste Lebensdauer zeigt der Katalysator bei 750 °C, was der höchsten Ausbeute entspricht. Der Umsatz an Methan fällt dabei nach ca. 10 min auf 30 % ab und pendelt sich auf gering fallendem Niveau ein. Einen ähnlichen Verlauf zeigt der Katalysator bei 700 °C. Im Vergleich dazu lässt sich bei einer Synthesetemperatur von 800 °C ein stetig fallender Verlauf des Umsatzes beobachten. Bemerkenswert ist die plötzliche und sehr zügige Deaktivierung des Katalysators bei einer Synthesetemperatur von 850 °C.

Aus den FEREM-Aufnahmen (vgl. **Abb. 21**) ist nur ein sporadisches Wachstum von Kohlenstoff-Nanofilamenten erkennbar. Es ist zu vermuten, dass zum Wachstumszeitpunkt nicht ausreichend aktive Katalysatorpartikel auf der Oberfläche der Reaktion zur Verfügung standen. Es ist bekannt, dass ab einer bestimmten Temperatur ein Mobilitätsverhalten und damit eine Migration von Defekten und Gitteratomen einsetzen kann. Es wäre demzufolge nicht auszuschließen, dass die Mobilität der Pd-Partikel so hoch wird, dass diese zum Teil in die Poren des Trägers, insbesondere in die der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, eindiffundieren. Darüber hinaus haben Untersuchungen ergeben, dass die Schmelztemperatur abhängig von der Partikelgröße ist (Schmelzpunktdpression). Ist die Partikelgröße entsprechend klein (im unteren Nanometerbereich) verschiebt sich der Schmelzpunkt zu tieferen Temperaturen. Das würde bedeuten, dass nicht nur Diffusionsphänomene eine wesentliche Rolle spielen, sondern bei einer hinreichend kleinen Partikelgröße ein partielles Schmelzen nicht ausgeschlossen werden kann. Andererseits jedoch sind die Palladiumpartikel bereits bei einer Temperatur von ca. 600 °C aufgrund ihrer Migrationsneigung nicht stabil [268]. Schlussfolgernd würde daraus eine bimodale Partikelgrößenverteilung hervorgehen. Das hätte zur Folge, dass nur die kleinen Katalysatorpartikel aktiv sind und zu einem Röhrenwachstum beitragen. RÜMMELI ET AL. [111] argumentieren, dass für die Bildung von Nanoröhren ein bestimmtes Verhältnis von Katalysatorvolumen zu Katalysatoroberfläche erforderlich ist. Unterstützend haben SHIBUTA

ET AL. [269] aufgezeigt, dass zu kleine Partikel aufgrund ihrer hohen Krümmungsenergie kein Wachstum hervorbringen können. Große Katalysatorpartikel würden das Wachstum ebenfalls nicht katalysieren und inaktiv vorliegen. Es lässt sich vermuten, dass nur noch ein sehr geringer Anteil mit kleinem Durchmesser aktiv an der Reaktion teilnimmt.

Um Katalysatoren untereinander vergleichen zu können, wurde die Größe der Katalysatorleistung (P_{Kat}) eingeführt. Sie besitzt einen identischen Verlauf wie die zeitabhängige Umsatzkurve und ist in **Abb. 29b** abgebildet. Die unterschiedlichen Anfangspunkte auf der Ordinate beruhen auf den Abweichungen der realen Einwaagen hinsichtlich der Katalysatormasse. Es geht ebenso daraus hervor, dass der Katalysator bei 750 °C die höchste Lebensdauer aufweist.

Aus den Umsatzkurven wurden die integralen Werte für Umsatz, Ausbeute und Selektivität ermittelt (**Tab. 16**). Die abgeschiedene Masse an Kohlenstoff auf dem Träger erreicht ihr Maximum mit ca. 96 mg bei einer Synthesetemperatur von 750 °C.

Die Selektivität der Reaktion zu Kohlenstoff ist bei 700 °C und 750 °C nahezu identisch und fällt bei 800 °C leicht ab. Ein rapider Abfall ist bei einer Synthesetemperatur von 850 °C zu beobachten.

Tab. 16: Ermittelte infrarotspektroskopische Daten mit folgenden Restriktionen: $Y_{CNF/CNT} \leq Y_C$, $S_{CNF/CNT} \leq S_C$ und $m_{CNF/CNT} \leq m_C$ in Abhängigkeit der Synthesetemperatur

Synthesetemperatur [°C]	X_{CH_4} [%]	Y_C [%]	S_C [%]	m_C [mg]
700	21,3	19,1	89,4	62,8
750	32,8	29,9	91,2	96,2
800	22,0	18,1	82,3	58,7
850	3,8	0,4	11,3	1,5

Es zeichnet sich ein Trend zwischen Ausbeute an Kohlenstoff und dem Röhrendurchmesser (vgl. **Abb. 22**) ab. Je höher die Ausbeute an Kohlenstoff ist, desto dicker sind die Röhren. Die Voraussetzung dafür ist jedoch die Verfügbarkeit genügend aktiver Pd-Katalysatormasse.

5.2.4 Einfluss der Wachstumszeit

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Haltezeit während der Wachstumsphase auf die Struktur und morphologischen Eigenschaften der daraus hervorgehenden Kohlenstoff-Nanofilamente untersucht. Im Gegensatz zu den übrigen Kapiteln wurden dafür thermisch nicht vorbehandelte Träger mit nur halber Länge verwendet. Es wird darauf hingewiesen, dass insbesondere die gewonnenen infrarotspektroskopischen Daten nicht mit Daten aus anderen Abschnitten vergleichbar sind. Für die Untersuchungen wurde eine konstante Synthesetemperatur von 750 °C und konstante Katalysatorkonzentration von 4,5 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ gewählt. In **Abb. 30** sind repräsentative FEREM-Aufnahmen der synthetisierten Nanofilamente in Abhängigkeit von der Wachstumszeit dargestellt.

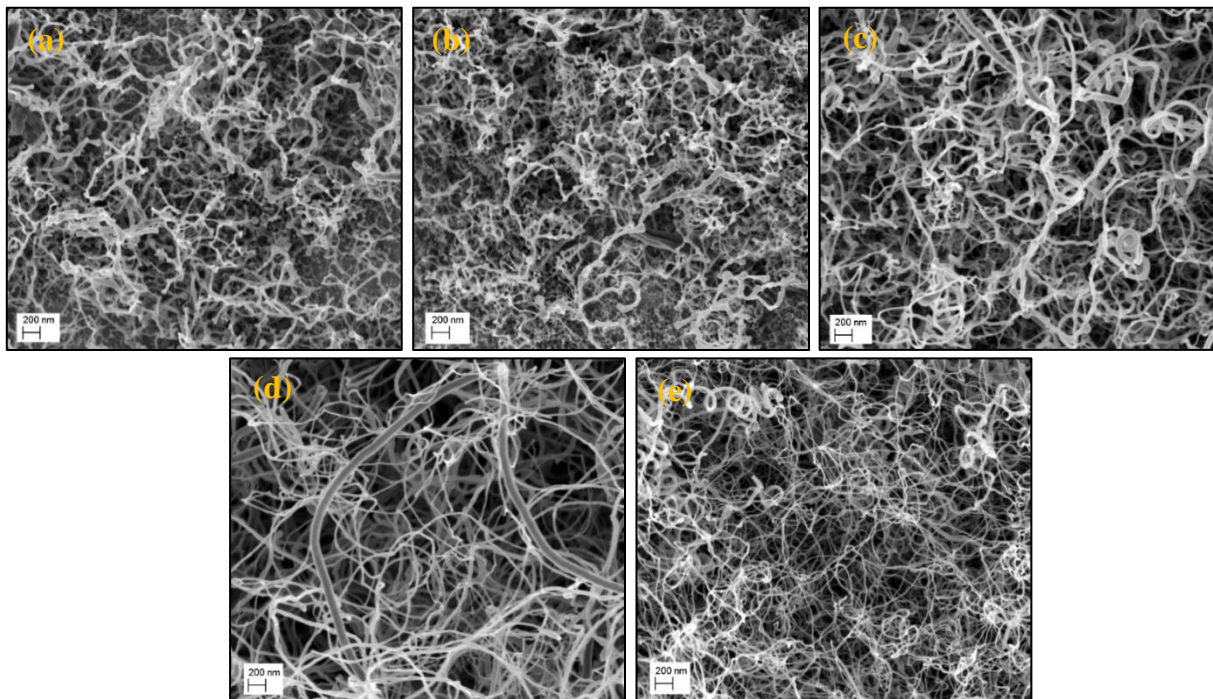


Abb. 30: FEREM-Aufnahmen hergestellter Kohlenstoff-Nanofilamente auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei einer Synthesetemperatur von 750 °C in Abhängigkeit von der Wachstumszeit mit folgenden Parametern (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 60 min.

Aus den Aufnahmen geht hervor, dass bereits nach 1 min Wachstumszeit Filamente gebildet werden. Jedoch ist die Substratoberfläche nicht vollständig bedeckt. Die knöchrige und sehr astartige Struktur der Nanofilamente lässt ein sehr ungeordnetes Wachstum mit entsprechender Anzahl an Defekten erkennen. Durch Steigerung der Wachstumszeit auf 5 min wird die Substratoberfläche nahezu vollständig bedeckt, jedoch unter Erhaltung der charakteristischen Röhrenmorphologie. Erst nach 10 min Wachstumsphase ist eine geschlossene Schicht an Nanofilamenten erkennbar. Die Struktur scheint sich dahingehend zu verbessern, dass der astartige Charakter der Röhren deutlich abnimmt und die Außenwand der Filamente glattere Oberflächen aufweist. In Folge weiterer Erhöhung der Wachstumszeit auf 30 min bzw. 60 min

ist keine signifikante strukturelle Änderung der Röhren mehr zu beobachten. Auffällig ist jedoch, dass die mittleren Durchmesser der Röhren für die Wachstumszeit von 1 min, 5 min, 10 min und 30 min entsprechend 32,2 nm, 25,8 nm, 33,5 nm und 35,5 nm betragen und somit geringe Unterschiede aufweisen. Beachtlich hingegen ist der mittlere Röhrendurchmesser nach 60 min Haltezeit mit lediglich 14,9 nm. Die strukturelle Verbesserung der Röhren korreliert mit den in **Abb. 31** dargestellten Ramanspektren.

Das daraus gewonnene I_D/I_G -Verhältnis steigt bis zu einer Haltezeit von 5 min und fällt bei weiterer Erhöhung auf ein nahezu konstantes Niveau ab. Das bedeutet, dass ab einer Haltezeit

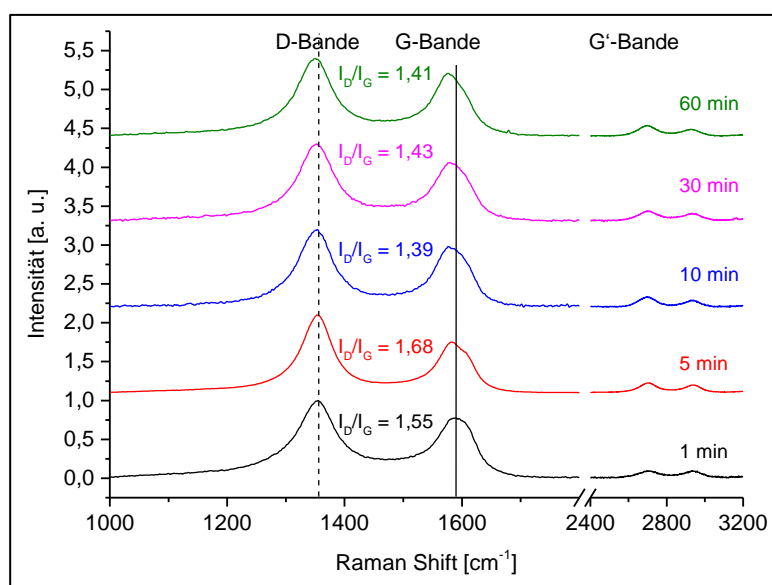


Abb. 31: Ramanspektren von hergestellten Kohlenstoff-Nanofilamenten in Abhängigkeit der Wachstumszeit und die mittels LabView ermittelten I_D/I_G -Verhältnisse. Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 1,96; 0,72; 1,54; 2,02 und 1,22.

von 10 min keine signifikanten strukturellen Änderungen auftreten, die ramanspektroskopisch wahrgenommen werden können. Aus den infrarotspektroskopischen Untersuchungen geht hervor, dass Umsatz und Ausbeute mit zunehmender Haltezeit abnehmen, währenddessen der Abscheideprozess selektiver wird. Die an der Oberfläche der Katalysatorpartikel haftenden Bestandteile reagieren mit dem zum Aufschaltzeitpunkt der Kohlenstoffquelle eindringenden Molekülen ab. Aus den zeitaufgelösten IR-Spektren ist zum Aufschaltzeitpunkt ein erhöhter CO- bzw. CO₂-Peak zu beobachten. Demnach lässt sich schlussfolgern, dass die Katalysatoroberfläche u. a. mit sauerstoffhaltigen Spezies versehen ist. Nachdem die Oberfläche von diesen Gruppen befreit wurde, wird der Abscheideprozess selektiver (vgl. **Tab. 17**). Darüber hinaus nimmt die Masse an abgeschiedenen Kohlenstoff mit der Haltezeit zu. Allerdings ist die Massedifferenz zwischen einer Haltezeit von 30 min und 60 min nur sehr

gering. Es deutet sich an, dass der Wachstumsprozess nach einer Haltezeit von 30 min zum Großteil abgeschlossen ist.

Tab. 17: Ermittelte infrarotspektroskopische Daten mit folgenden Restriktionen: $Y_{\text{CNF/CNT}} \leq Y_C$, $S_{\text{CNF/CNT}} \leq S_C$ und $m_{\text{CNF/CNT}} \leq m_C$ in Abhängigkeit der Wachstumszeit

Haltezeit [min]	X_{CH_4} [%]	Y_C [%]	S_C [%]	m_C [mg]
1	38,1	19,7	51,6	3,2
5	25,2	17,6	69,8	10,0
10	18,4	16,2	87,8	16,7
30	24,6	22,0	89,6	72,6
60	12,2	11,6	95,6	75,6

5.2.5 Einfluss der Katalysatorkonzentration

Gegenstand dieses Kapitels ist die Untersuchung der Katalysatorkonzentration und ihr Einfluss auf das Wachstum von Kohlenstoff-Nanofilamenten. Die Synthese erfolgte bei 750 °C mit einer Wachstumszeit von 30 min an thermisch nicht vorbehandelten Trägern. Die Katalysatorkonzentration variierte zwischen 2,25 - 9,00 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$. Durch eine höhere Katalysatorkonzentration ist eine breitere Verteilung der geometrischen Partikelabmaße zu erwarten, was sich in einer breiteren Durchmesser-Verteilung widerspiegelt [249].

In **Abb. 32a-d** sind FEREM-Aufnahmen verschiedener Röhren dargestellt, die mit unterschiedlicher Katalysatorkonzentration hergestellt wurden. Die anhand der Aufnahmen ermittelten arithmetischen Röhrendurchmesser betragen mit steigender Katalysatorkonzentration 47,1 nm, 40,6 nm, 31,5 nm und 54,7 nm. Die Durchmesser bei der geringsten Konzentration variieren in einem breiten Maße, so dass hier eine breite Verteilung vorliegt. Durch eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration von 2,25 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ auf 4,50 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ nimmt der mittlere Röhrendurchmesser ab. Die FEREM Aufnahmen deuten eine vergleichsweise homogenere Durchmesser-Verteilung an. In **Abb. 33** sind die zugehörigen Ramanspektren dargestellt. Bei Betrachtung der ermittelten I_D/I_G -Verhältnisse zeichnet sich ein leichter Trend ab. Mit steigender Katalysatorkonzentration nimmt das I_D/I_G -Verhältnis zu, was auf eine Abschwächung des Kristallinitätsgrades hindeutet. Eine Abweichung stellt die Probe mit einer Palladiumkonzentration von 9,00 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ dar. Das I_D/I_G -Verhältnis ist kleiner als

mit $6,75 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ Pd und größer als bei $4,50 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$. Es lässt sich daraus nicht ableiten, ob es sich um einen Ausreißer handelt oder ob sich der Trend unverändert fortsetzt. Folglich scheint der Kristallinitätsgrad der Röhren indirekt proportional zur Katalysatorkonzentration zu

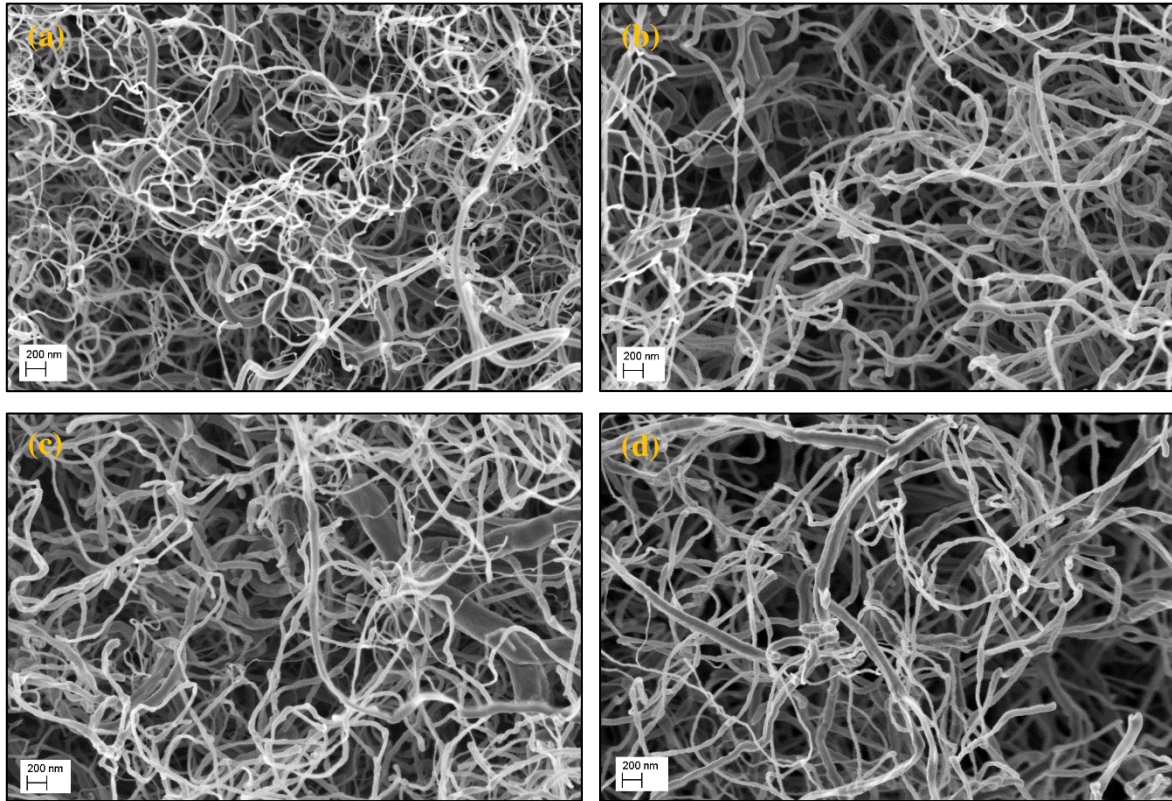


Abb. 32: FEREM-Aufnahmen von hergestellten Kohlenstoff-Nanofilamenten auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit folgenden Katalysatorkonzentrationen: (a) $2,25 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$, (b) $4,50 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$, (c) $6,75 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$, (d) $9,00 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$.

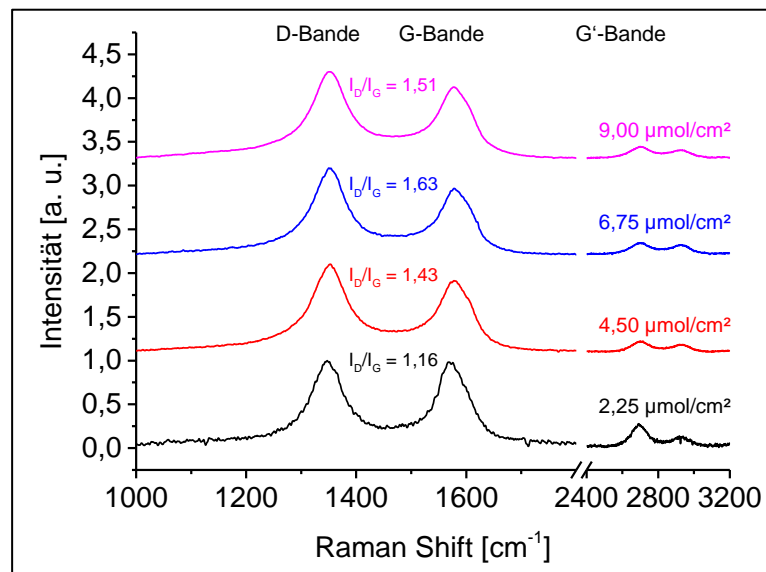


Abb. 33: Ramanspektren der hergestellten Kohlenstoff-Nanofilamente in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration und die mittels LabView ermittelten I_D/I_G -Verhältnisse. Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 3,06; 1,51; 2,21 und 2,15.

sein. Neben den strukturellen Untersuchungen wurde erneut der Wachstumsprozess infrarotspektroskopisch untersucht. (**Tab. 18**).

Tab. 18: Ermittelte infrarotspektroskopische Daten mit folgenden Restriktionen: $Y_{CNF/CNT} \leq Y_C$, $S_{CNF/CNT} \leq S_C$ und $m_{CNF/CNT} \leq m_C$ in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration

Katalysatorkonzentration [$\mu\text{mol}/\text{cm}^2$]	X_{CH_4} [%]	Y_C [%]	S_C [%]	m_C [mg]
2,25	19,5	17,4	89,1	54,3
4,50	32,8	29,9	91,2	96,2
6,75	37,6	34,5	91,8	109,9
9,00	44,6	41,1	92,1	127,6

Der CH_4 -Umsatz und die Ausbeute nehmen mit steigender Pd-Katalysatorkonzentration zu. Ebenso steigt die Masse an abgeschiedenen Kohlenstoff mit zunehmender Katalysatorkonzentration, während sich die C-Selektivität des Prozesses nur geringfügig ändert. Auffällig ist jedoch, dass sich bei einer Vervielfachung der Katalysatorkonzentration der Umsatz lediglich verdoppelt. Dadurch ist kein strenger linearer Zusammenhang zwischen Katalysatorkonzentration und Umsatz gegeben.

In **Abb. 34** ist der zeitaufgelöste Methanumsatz während der Wachstumsphase dargestellt.

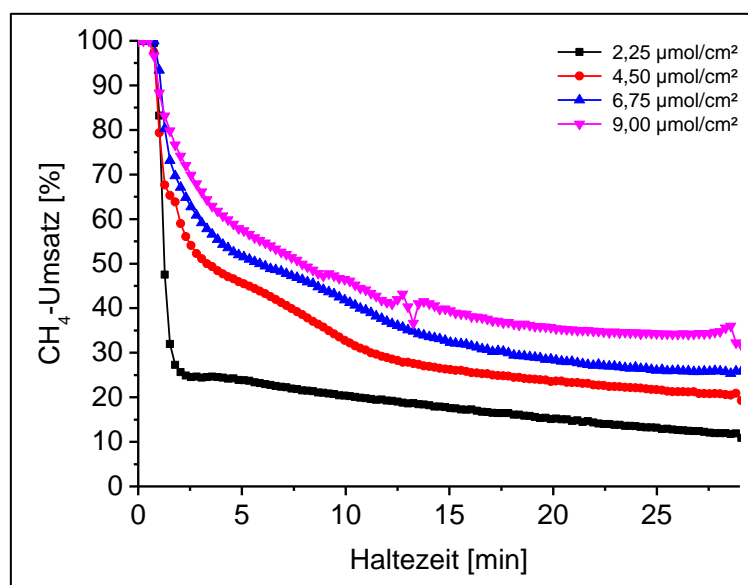


Abb. 34: Zeitaufgelöste infrarotspektroskopische Messung des CH_4 -Umsatzes bei konstanter Haltezeit in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration.

Der Kurvenverlauf ist nahezu bei allen Kurven identisch. Nach Aufschalten des kohlenstoffhaltigen Gases zeigt der Katalysator kurzzeitig Vollumsatz. Ab ca. 2 min Wachstumszeit nimmt der Umsatz rapide ab. Je mehr aktive Katalysatormasse auf der Probe

vorhanden ist, desto höher ist der Umsatz an Eduktgas. Bemerkenswert ist dabei, dass der CH_4 -Umsatz in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration nach einer definierten Zeit einen nahezu linearen Abfall erreicht, außer bei der Probe mit $9,00 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$.

5.2.6 Reproduzierbarkeit der Synthese

Die Reproduzierbarkeit der Synthese wurde anhand einer Herstellungsserie mit ausgewählten Prozessparametern überprüft. Ausgangspunkt für diese Versuche waren thermisch nicht vorbehandelte Träger mit einer Katalysatorkonzentration von $4,5 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$. Es wurden eine Synthesetemperatur von 750°C und eine Haltezeit von 30 min in der Wachstumsphase gewählt. Die Reproduzierbarkeit der Synthese wurde anhand der abgeschiedenen Massen an Kohlenstoff auf den Trägern und der strukturellen Untersuchung der Röhren mittels Ramanspektroskopie verifiziert.

In **Abb. 35** sind die abgeschiedenen Massen an Kohlenstoff auf 10 Proben dargestellt. Der

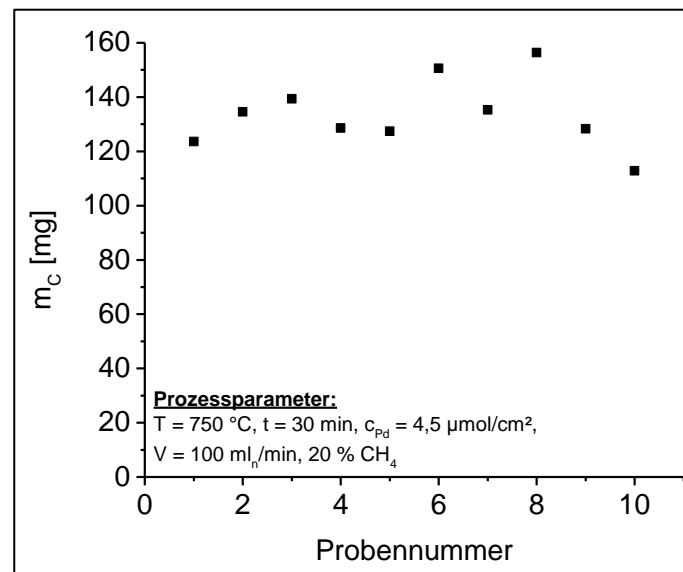


Abb. 35: Abgeschiedene Masse an Kohlenstoff innerhalb einer Versuchsserie auf 10 Proben unter identischen Versuchsbedingungen. Es gilt: $m_{\text{CNF/CNT}} \leq m_C$.

graphische Verlauf zeigt einen Massebereich zwischen etwa 110 - 160 mg Kohlenstoff, woraus eine mittlere Masse von $133,7 \text{ mg} \pm 12,8 \text{ mg}$ resultiert. Ausgehend vom Mittelwert der abgeschiedenen Masse an Kohlenstoff beträgt die Abweichung ca. 10 %, so dass dieser Prozess aus gravimetrischer Sicht als reproduzierbar angesehen werden kann.

Ein weiteres Kriterium stellt die Struktur der Röhren dar. Zur Beurteilung der strukturellen Qualität sind ausgewählte Proben mittels Ramanspektroskopie untersucht worden.

Die Spektren (**Abb. 36a**) wurden anschließend mittels LabView gefittet. Die sich daraus ergebenden Bandenverhältnisse sind in **Abb. 36b** aufgetragen. Die Spektren zeigen einen ähnlichen Verlauf. Die I_D/I_G -Verhältnisse streuen entsprechend, wohin gegen die $I_{G'}/I_D$ -Verhältnisse der Spektren sehr eng beieinander liegen. Die Streuung der I_D/I_G -Verhältnisse deutet auf eine strukturelle Variabilität der Röhren hin. Die genaue Analyse der Mikrostruktur erfordert die Unterstützung bildgebender Verfahren.

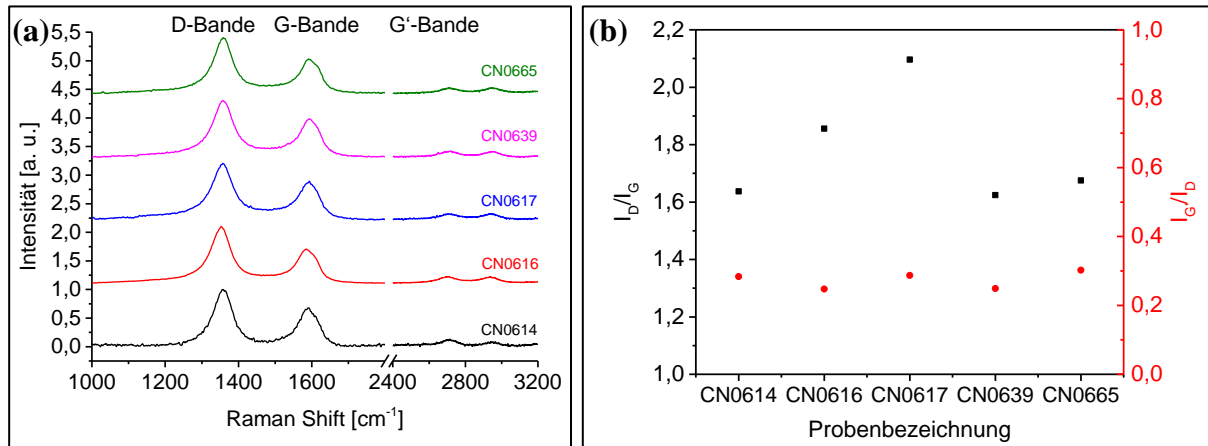


Abb. 36: (a) Ramanspektren ausgewählter Proben die unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, (b) Zu den Spektren gehörige I_D/I_G - und $I_{G'}/I_D$ -Verhältnisse. Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 2,36; 0,86; 2,72; 1,23 und 2,02.

5.3 Einflüsse auf das Wachstum von KNFs im System Pd/ ZrO₂

Aus den Ergebnissen zur chemischen Stabilität der Träger ging hervor, dass die ZrO₂-Schicht im Vergleich zur γ -Al₂O₃-Schicht die höhere chemische Stabilität aufweist und damit für Aufreinigungs- und Funktionalisierungsversuche geeigneter erscheint. Unter Berücksichtigung unterschiedlicher Einflussgrößen auf das Wachstum von Kohlenstoff-Nanostrukturen (vgl. Kapitel 2.2.3) und die sich daraus ergebenden Eigenschaftsunterschiede der Röhren wird die Variation von Synthesetemperatur und Kohlenstoffquelle auf den strukturellen und morphologischen Charakter der Nanotubes in diesem Kapitel betrachtet. Da es sich hierbei um ein anderes Material der Trägeroberfläche handelt, als das bereits untersuchte γ -Al₂O₃, lassen die Röhren entsprechend andere Eigenschaften erwarten. Für die Synthese sind innenbeschichtete Träger genutzt worden, die in ihrer letzten Schicht über eine 100 nm dicke ZrO₂-Schicht verfügen. Folgende Parameter wurden verwendet:

Tab. 19: Versuchsparameter für CVD-Versuche im System Pd/ ZrO₂ (Innenbeschichtung)

Parameter	Bereich	Einheit
Synthesetemperatur/ Kohlenstoffquelle	700 – 850 für CH ₄ 650 – 800 für C ₂ H ₄	°C/ -
Wachstumszeit	30	min
Pd-Konzentration	4,50	μmol/cm ²
Aufheizgeschwindigkeit	5 & 4	K/min
Eduktgaskonzentration (Rest: N ₂)	20 für CH ₄ 10 für C ₂ H ₄	Vol.-%
Gesamtvolumenstrom	100	ml _n /min
Prozessdruck	Atmosphärendruck	bar
Thermische Vorbehandlung	Nein	-

In **Abb. 37** sind FEREM-Aufnahmen der erhaltenen Kohlenstoffstrukturen bei verschiedenen Synthesetemperaturen unter Verwendung von CH₄ (a-d) bzw. C₂H₄ (e-j) als Kohlenstoffquelle dargestellt. Beim Einsatz von CH₄ bei einer Synthesetemperatur von 700 °C sind die Röhren durch eine sehr breite Durchmesser-Verteilung mit einem mittleren Durchmesser von 37,4 nm gekennzeichnet. Aus den Aufnahmen wird ersichtlich, dass es sich bei den dickeren Röhren um solche mit Fasercharakter handelt, die über zahlreiche Knicke und eine augenscheinlich glatte Wandaußenfläche verfügen. Simultan dazu tauchen sehr kleine Röhren mit vielen Verzweigungen und Knicken auf, die teilweise den Raum zwischen den größeren dicken Fasern

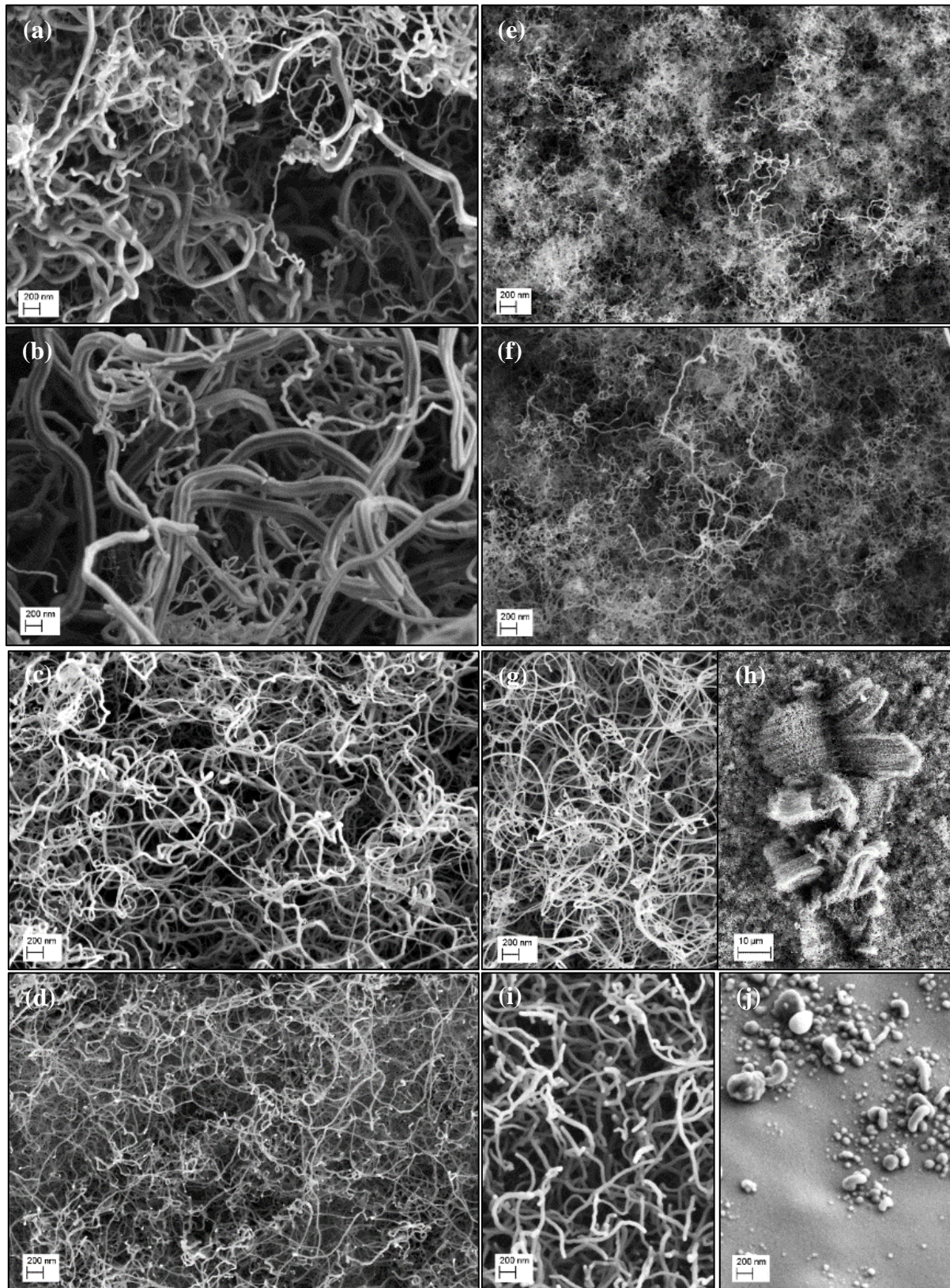


Abb. 37: FEREM-Aufnahmen von Kohlenstoff-Nanofilamenten auf ZrO_2 bei unterschiedlichen Synthesbedingungen. Unter Verwendung von Methan wurden Nanoröhren bei (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C und (d) 850 °C hergestellt. Unter Einsatz von Ethylen bei (e) 650 °C, (f) 700 °C, (g), (h) bei 750 °C und (i), (j) bei 800 °C.

durchdringen. Durch Erhöhung der Synthesetemperatur auf 750 °C nimmt der mittlere

Röhrendurchmesser von 37,4 nm auf 42,9 nm zu. Der Anteil an dünnen Röhren sinkt, während der an dickeren Röhren steigt. Insbesondere die dicken Röhren weisen eine topographische Struktur an den Außenwänden auf (**Abb. 37b**). In Folge weiterer Temperaturerhöhung auf 800 °C bzw. 850 °C nimmt der mittlere Röhrendurchmesser wiederum auf 24,5 nm bzw. 17,1 nm ab. Die Durchmesserverteilungen werden enger, da nur noch sporadisch dicke Röhren aufwachsen. Auffällig sind dabei die in **Abb. 37d** auftretenden hellen Partikel, die sich bevorzugt an den Enden der Röhren befinden und auf einen „tip-growth“ Wachstumsmechanismus hindeuten. Bei der Verwendung von C_2H_4 als Kohlenstoffquelle nehmen der mittlere Röhrendurchmesser und die Breite der Durchmesserverteilung mit steigender Synthesetemperatur zu. Sowohl bei einer Synthesetemperatur von 650 °C als auch von 700 °C werden sehr dünne Röhren mit mittleren Röhrendurchmessern von 9,4 nm bzw. 11,8 nm abgeschieden. Die Röhren lassen sich anhand der FEREM-Aufnahmen nicht eindeutig unterscheiden und scheinen mit einer visuell abgeschätzten Länge von wenigen 100 Nanometern vergleichsweise kurz zu sein. Bei einer Synthesetemperatur von 750 °C entstehen neben teilweise gerichteten Röhren, die inselhaft auf der Substratoberfläche lokalisiert sind, im Vergleich zu niedrigeren Synthesetemperaturen relativ lange Röhren (**Abb. 37g, h**). Eine weitere Erhöhung der Synthesetemperatur auf 800 °C brachte Schwierigkeiten bei der Synthese mit sich. Nach etwa 10 min Wachstumszeit musste der Versuch abgebrochen werden, da ein kontinuierlicher Druckanstieg im CVD-Reaktor zu verzeichnen war, der bei Versuchswiederholungen mit selbigem Parameterregime ebenfalls auftrat. Die Ursache konnte nicht vollständig aufgeklärt werden. Es wird vermutet, dass bei einer Synthesetemperatur von 800 °C Spaltprodukte des Ethylens miteinander reagierten bzw. rekombinierten und dadurch größere Kohlenwasserstoffe gebildet wurden. Diese wurden aus dem Reaktor ausgetragen und kondensierten im Filterelement vor der FTIR-Küvette. Aufgrund der sich daraus ergebenden Änderungen der Prozessparameter können diese Daten nur bedingt mit den anderen unter konstanten Versuchsbedingungen hergestellten Daten verglichen werden.

Die bei 800 °C synthetisierten Röhren konnten nur sporadisch auf der Substratoberfläche nachgewiesen werden, was teilweise auf die kurze Versuchsdauer zurückzuführen sein könnte. Der mittlere Röhrendurchmesser betrug 49,0 nm mit einer auffällig geringen Röhrenlänge. Aus **Abb. 37j** ist ersichtlich, dass teilweise die Katalysatorpartikel eine sofortige Deaktivierung erfahren haben, indem sich eine geschlossene Kohlenstoffhülle um sie herum legte.

Für die Untersuchung der Mikrostruktur der Röhren wurde erneut das TEM-1 herangezogen. Zur Ermittlung strukturell relevanter Eigenschaftsparameter wurde am Otto-Schott-Institut für Materialforschung der Friedrich-Schiller-Universität am Lehrstuhl für metallische Werkstoffe

ein Auswertalgorithmus entwickelt. Während die Ermittlung der 2ζ Werte beim System Pd/ Al₂O₃ per Hand erfolgte, ermöglicht der Algorithmus eine reproduzierbare Auswertung der FFT-Diffraktogramme. Die Funktionsweise des Algorithmus wird im Anhang auf S. 177 näher erläutert.

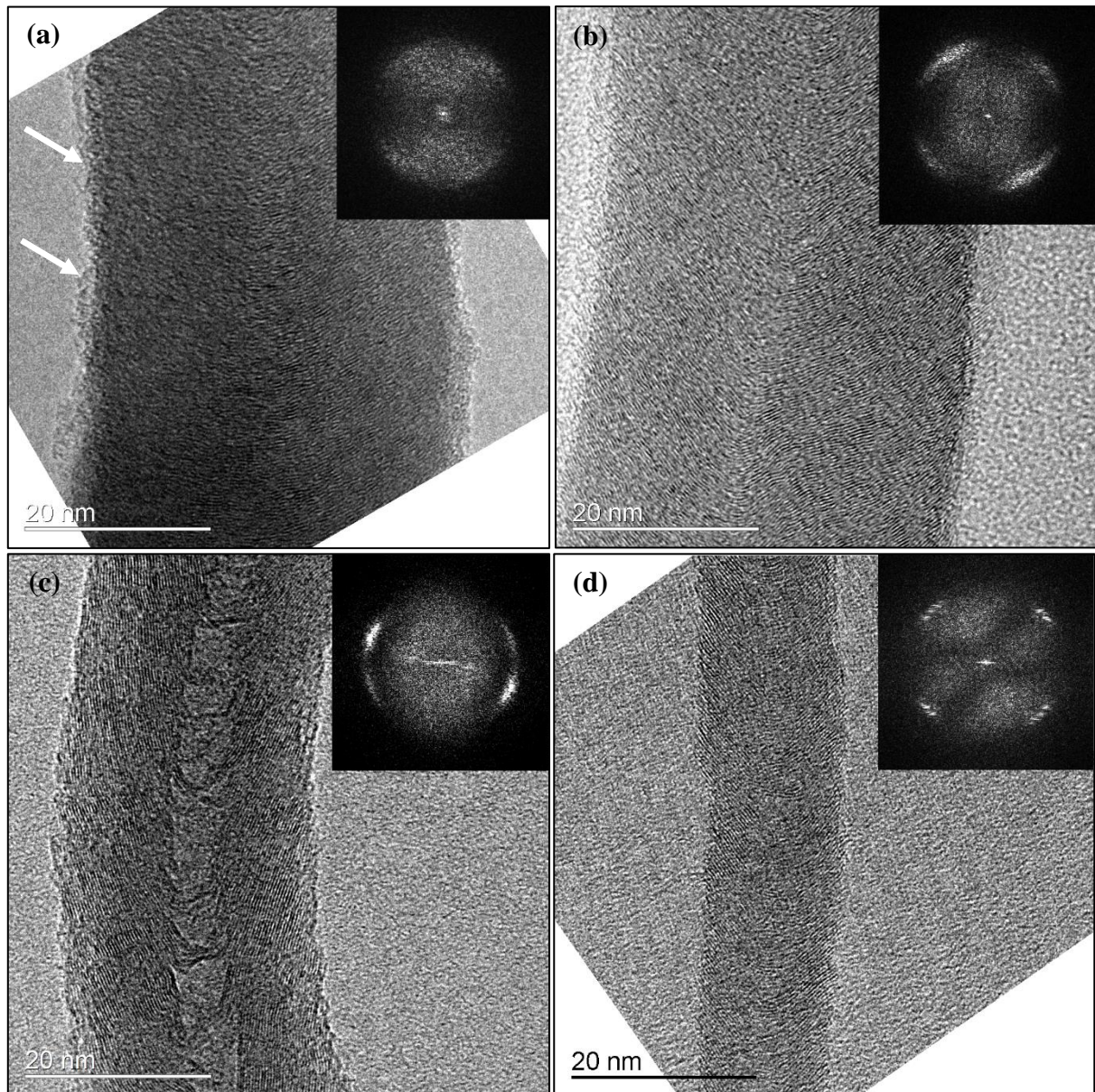


Abb. 38: HRTEM-Aufnahmen der Kohlenstoff-Nanofilamente auf ZrO₂ bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen durch Einsatz von CH₄ als Kohlenstoffquelle. (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C, (d) 850 °C. In den Aufnahmen sind die FFT Diffraktogramme dargestellt, die anhand eines Algorithmus ausgewertet wurden.

Die bei 700 °C erhaltenen Röhren zeigen einen klassischen Herringbone-Charakter. Sie sind im Inneren geschlossen und die Netzebenen weisen keine scharfe Orientierung auf, sondern verfügen über eine hohe Winkelvarianz, was sich im zugehörigen FFT-Diffraktogramm durch unscharfe und diffuse Reflexe widerspiegelt. Die Röhren besitzen amorphe Bereiche, die primär wandaußenseitig identifiziert werden konnten (weiße Pfeile in **Abb. 38a**). Durch eine

Erhöhung der Synthesetemperatur auf 750 °C sinkt die Welligkeit der Netzebenen im Vergleich zur bei 700 °C hergestellten Probe deutlich, wodurch sich schärfere Reflexe im FFT-Diffraktogramm beobachten lassen. Durch eine weitere Erhöhung auf 800 °C bilden sich im Röhreninneren lokale Kompartimente mit einer dominierenden bambusartigen Struktur, worin sich eine Strukturänderung andeutet. Allerdings wird diese nicht weiter fortgeführt, so dass sich bei 850 °C erneut eine im Inneren geschlossene Struktur abbildet. Im Vergleich zum Methanszenario im System Pd/ γ -Al₂O₃ scheint diese Strukturumwandlung der Röhren auf ZrO₂ nicht vollständig stattzufinden.

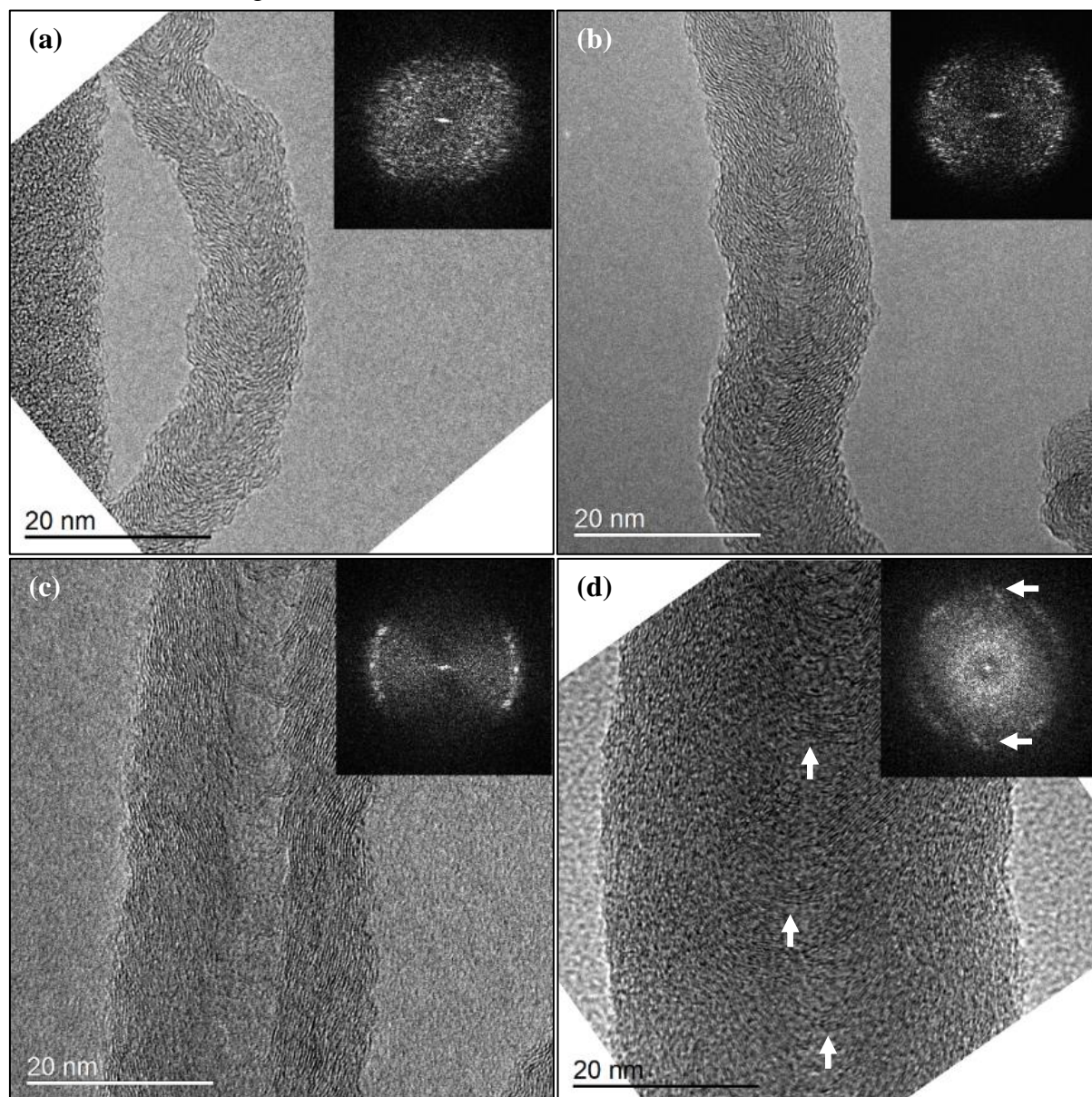


Abb. 39: HRTEM-Aufnahmen der Kohlenstoff-Nanofilamente auf ZrO₂ bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen unter Verwendung von C₂H₄ als Kohlenstoffquelle. (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C, (d) 800 °C. In den Aufnahmen sind die FFT Diffraktogramme dargestellt, die anhand eines Algorithmus ausgewertet wurden. Die weißen Pfeile in (d) weisen auf die im Inneren der Röhren senkrecht zur Röhrenmittelachse verlaufenden Netzebenen mit den korrespondierenden Reflexen im FFT-Diffraktogramm hin.

Die bei einer Synthesetemperatur von 650 °C erhaltenen Röhren weisen eine vergleichsweise schlechte strukturelle Qualität auf, was sich neben dem visuellen Eindruck im FFT-Diffraktogramm widerspiegelt (**Abb. 39a**). Dieses ist gekennzeichnet durch eine breite Reflexverteilung, verursacht durch eine große Varianz der 2ζ -Werte. Durch eine Erhöhung der Synthesetemperatur auf 700 °C wird die strukturelle Güte verbessert; allerdings verfügen die Röhren über eine Vielzahl von Defekten und zum Teil amorphen Bestandteilen an der Röhrenaußenseite. Dafür nimmt die Orientierung der Netzebenen zur Röhrenmittellachse deutlich zu. Durch weiteres Erhöhen der Synthesetemperatur auf 750 °C deuten sich im Röhreninneren hohle Bereiche an, die einer bambusähnlichen Struktur entsprechen. Gleiches wurde unter Verwendung von CH₄ auf γ -Al₂O₃ und ZrO₂ bei einer Temperatur von 800 °C beobachtet. Die bei 800 °C synthetisierten Röhren besitzen nur sporadisch Hohlräume im Inneren. Bemerkenswert ist jedoch, dass sich die Netzebenen im Äußeren der Röhre parallel ausrichten und zum Inneren hin einen definierten Winkel aufweisen. Die weißen Pfeile in **Abb. 39d** deuten senkrecht zur Röhrenmittellachse orientierte Netzebenenbereiche an, wodurch die entsprechend im FFT-Diffraktogramm gekennzeichneten Reflexe hervorgerufen werden. Diese sind im Vergleich zu denen in **Abb. 24d** dargestellten nur sehr schwach ausgeprägt.

Der Parameter **FWHM** (Full Width at Half Maximum) stellt die Halbwertsbreite aus der gefitteten Gaußfunktion der Signalintensität über die radiale Winkelposition aus dem FFT-Diffraktogramm dar. Je höher der Wert dieses Parameters ist, desto welliger ist die Gestalt der Netzebenen in den Röhren. Die Folge daraus sind unscharfe Reflexe, bzw. eine Reflexwolke im FFT-Diffraktogramm. Beim Einsatz von CH₄ als Kohlenstoffquelle nimmt die Welligkeit der Netzebenen mit steigender Synthesetemperatur kontinuierlich ab, wodurch sich schärfere Reflexe im FFT-Diffraktogramm ausbilden. Im Gegensatz dazu ist bei der Verwendung von C₂H₄ ein Minimum bei 700 °C mit einem sich anschließenden Anstieg in Abhängigkeit der Synthesetemperatur zu erkennen. Die Welligkeit der Netzebenen ist unter Verwendung von C₂H₄ höher als beim Einsatz mit CH₄. Vergleichende Werte der FWHM von etwa 30 ° wurden bei 700 °C mit C₂H₄ und 800 °C mit CH₄ gefunden. Der **Winkel von 2ζ** liegt bei Einsatz von CH₄ im Bereich von 117 ° bis 45 ° wobei sich ein Minimum bei 800 °C erkennen lässt. Danach werden die Winkel zwischen den Netzebenen wieder deutlich größer. Im Gegensatz zum γ -Al₂O₃ als Trägermaterial, wo die Winkel 24 ° bzw. 0 ° betragen, steigt dieser bei 850 °C auf ZrO₂ auf 74 ° an. Ein vergleichbares Verhalten ist auch bei den mit C₂H₄ präparierten Röhren zu beobachten. Das Minimum in der C₂H₄-Reihe liegt bei einer Synthesetemperatur von 750 °C

und beträgt 29 °. Beim Vergleich der Absolutwerte liegen die 2 ζ -Werte durch Einsatz von CH₄ über denen von C₂H₄.

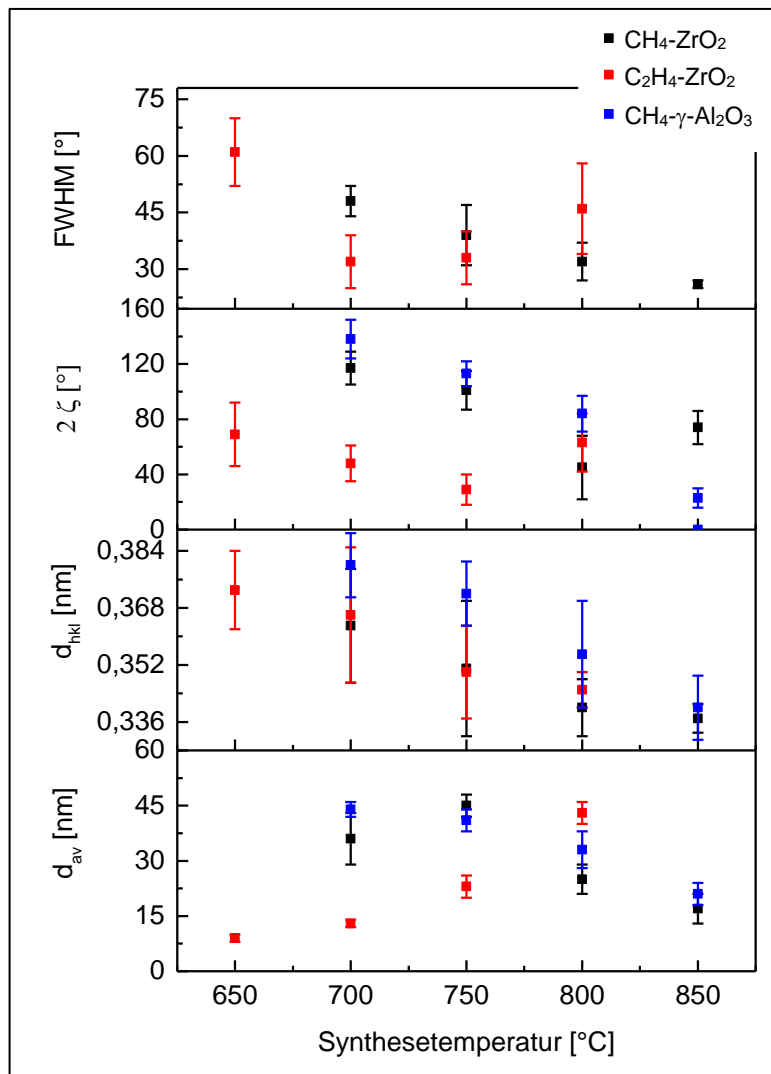


Abb. 40: Graphische Darstellung zur Charakterisierung der Nanoröhren relevanter Strukturparameter. Erhaltene Strukturdaten für das syntheses temperaturabhängige Wachstum unter Verwendung von CH₄ und C₂H₄ auf ZrO₂ als Trägerschicht. Im Vergleich dazu sind die erhaltenen Werte des Röhrenwachstums unter Verwendung von CH₄ auf γ-Al₂O₃ als Trägerschicht dargestellt.

Der **Netzebenenabstand** (d_{hkl}) nimmt in beiden Systemen mit steigender Synthesetemperatur ab und nähert sich dem von Graphit an. Der Netzebenenabstand von 0,34 nm wird bei den mit CH₄ auf ZrO₂ synthetisierten Röhren bereits bei 800 °C erreicht. Im System Pd/ γ-Al₂O₃ wird dieser bei 850 °C erreicht. Beim Vergleich beider Systeme, wo lediglich die zuletzt auf den Träger aufgebrachte Schicht variiert, sind die Netzebenenabstände der Röhren auf γ-Al₂O₃ bis 800 °C im Schnitt ca. 5,1 % größer und bei 850 °C hingegen nur noch etwa 1 %. Bei Verwendung unterschiedlicher Kohlenstoffquellen auf ZrO₂ beträgt der Unterschied der Netzebenenabstände zwischen C₂H₄ und CH₄ ca. 3,1 %.

Der aus den beiden Versuchsreihen erhaltene **mittlere Röhrendurchmesser** (d_{av}) zeigt einen grundsätzlich gegenläufigen Trend, wie bereits weiter oben in diesem Abschnitt andiskutiert wurde. Er nimmt, wie auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, unter Verwendung von CH_4 mit steigender Synthesetemperatur ab. Die Röhrendurchmesser liegen im selben Größenbereich. Demgegenüber nimmt der Röhrendurchmesser bei Nutzung von Ethylen als Kohlenstoffquelle mit steigender Synthesetemperatur zu. Das gleiche Verhalten wird in Referenz [249] gezeigt, allerdings unter Einsatz von C_2H_2 . Weiterhin wird in [249] postuliert, dass sowohl Netzebenenabstand als auch Winkel zwischen den Netzebenen mit steigender Synthesetemperatur abnehmen. Die gewählten Eduktgaskonzentrationen enthalten den gleichen Gehalt an Kohlenstoff. Bei der katalytischen Spaltung der Kohlenwasserstoffe ergibt sich jedoch ein anderes $\text{C} : \text{H}_2$ – Verhältnis. Im Vergleich zu Ethylen entsteht unter idealen Bedingungen bei der katalytischen Spaltung von 1 mol Methan die doppelte Stoffmenge an Wasserstoff, so dass dieser signifikanten Einfluss auf die Röhrenstruktur besitzt. BEHR ET AL. [270] untersuchten den Einfluss von Wasserstoff in einem PECVD-Prozess auf den Kristallinitätsgrad Fe-katalysierter Röhren. Sie fanden heraus, dass bei einem $\text{H}_2 : \text{CH}_4$ Verhältnis größer fünf im Eduktgas der Kristallinitätsgrad abnimmt und CNTs mit dicken Wänden wachsen. Je mehr Wasserstoff entsteht, desto stärker sind die Reduktionsbedingungen und damit der Einfluss auf die Oberflächenspannung der Katalysatorpartikel. Demnach wird dem Wasserstoff eine Schlüsselrolle in Bezug auf das CNT-Wachstum zugeschrieben [271]. Zur Bewertung struktureller Güte und Qualität wurde sich erneut der Ramanspektroskopie bedient (**Abb. 41**). Im unteren Wellenzahlbereich wurden bei beiden Versuchsreihen keine

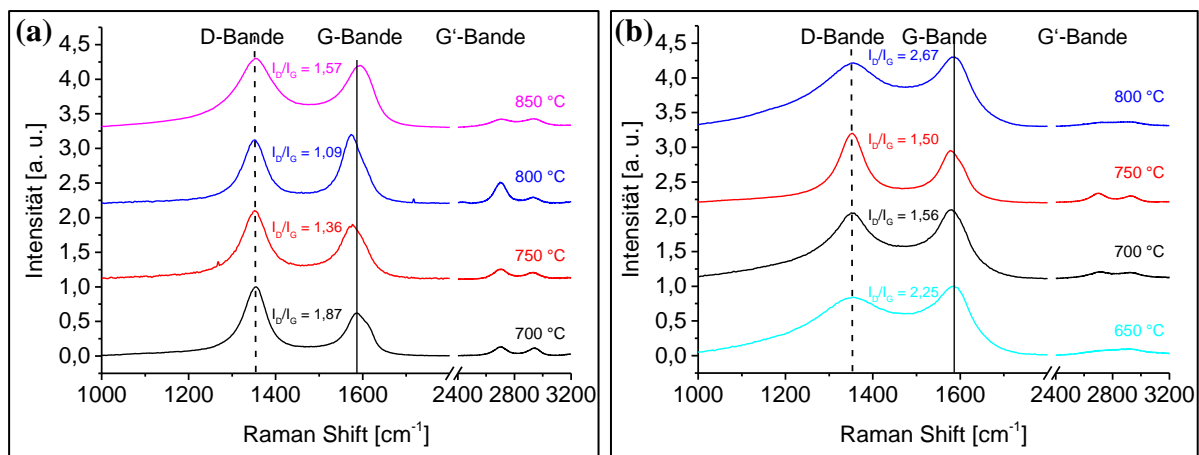


Abb. 41: (a) Ramanspektren ab 1000 cm^{-1} mit I_D/I_G -Verhältnis in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur für CH_4 . Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 1,87; 1,49; 1,09 und 1,57. (b) Ramanspektren ab 1000 cm^{-1} mit I_D/I_G -Verhältnis in Abhängigkeit der Synthesetemperatur für C_2H_4 . Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 6,24; 5,11; 1,81 und 5,97.

RBM-Moden gefunden. Folglich ist es sehr wahrscheinlich, dass die Proben keine SWCNTs und DWCNTs enthalten, was in Übereinstimmung mit den TEM-Aufnahmen steht.

Die Spektren zeigen die charakteristische D- und G-Bande (vgl. Kapitel 5.2.3). Die G'-Banden sind nur selektiv stark ausgeprägt, bspw. bei den bei 800 °C synthetisierten Röhren unter Verwendung von CH₄, die gleichzeitig das kleinste I_D/I_G-Verhältnis aufweisen. Die gleiche Korrelation ist bei der 750 °C Probe unter Verwendung von C₂H₄ zu finden. Bei allen Spektren ist eine asymmetrische Form der G-Bande zu erkennen, die eine Schulter bei ca. 1615 cm⁻¹ aufweist. Diese Asymmetrie deutet, wie im System γ -Al₂O₃, auf einen MWCNF Charakter hin, der sich in den HRTEM-Aufnahmen bestätigte. Die Ramanspektren der mittels C₂H₄ synthetisierten Röhren weisen insbesondere bei 650 °C und 800 °C eine breite D-Bande auf, die auf einen relativ hohen sp³-Anteil hindeutet, was ein Indiz für eine Vielzahl von Defekten ist. Unter Verwendung von Gl. 29 lässt sich die Kristallitgröße aus den Ramanspektren abschätzen (**Tab. 20**). Es zeigt sich, dass die höchste Kristallinität der Röhren unter Verwendung von CH₄ mit einer Kristallitgröße von 4,04 nm bei 800 °C erreicht wird. Den gleichen Trend zeigen die auf γ -Al₂O₃ aufgewachsenen Röhren mit einer Kristallitgröße von 4,45 nm. Unter Einsatz von C₂H₄ konnte eine maximale Kristallitgröße von 2,93 nm bei einer Synthesetemperatur von 750 °C erreicht werden.

Tab. 20: Aus den Ramanspektren der bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen und Kohlenstoffquellen hergestellten Kohlenstoff-Nanofilamenten ermittelte Kristallitgrößen

Synthesetemperatur [°C]	CH ₄ L _a [nm]	C ₂ H ₄ L _a [nm]
650	-	1,96
700	2,35	2,82
750	3,24	2,93
800	4,04	1,65
850	2,80	-

In **Abb. 42** sind die Ergebnisse der thermischen Analysen der einzelnen Proben in Abhängigkeit der Synthesetemperatur und Kohlenstoffquelle unter Luftatmosphäre dargestellt. Bei der 850 °C Probe (**Abb. 42a**) konnte aufgrund der geringen Ausbeute nur sehr wenig Material für die thermische Analyse gewonnen werden, was sich im Kurvenverlauf widerspiegelt.

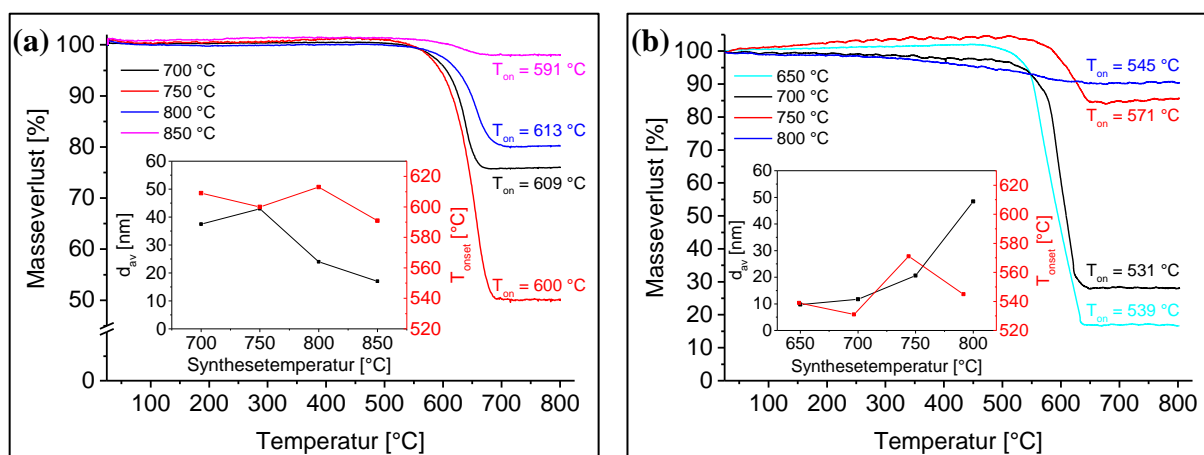


Abb. 42: TG-Analysen unter Luftatmosphäre der bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen hergestellten Nanotubes mit den ermittelten Onset-Temperaturen für (a) CH₄ und (b) C₂H₄. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug bei allen Proben 5 K/min.

Aus diesem Grund ist die Bestimmung der Onset-Temperatur mit einem erheblichen Fehler behaftet. Es zeigt sich, dass bei Gebrauch von CH₄ die Oxidationsstabilität mit steigender Synthesetemperatur bis 800 °C zunimmt und der mittlere Röhrendurchmesser abnimmt. Darüber hinaus nimmt auch hier die Oxidationsstabilität mit kleiner werdenden 2ζ zu, währenddessen der Netzebenenabstand bei den bei 850 °C hergestellten Röhren kleiner ist, als bei den bei 800 °C synthetisierten Röhren. Im Zusammenhang mit den ramanspektroskopischen Analysen korrespondiert das I_D/I_G-Verhältnis mit der Oxidationsstabilität der Röhren. Die Oxidationsstabilität der Röhren ist vergleichbar mit den unter selbigen Bedingungen auf γ -Al₂O₃ abgeschiedenen Röhren. In **Abb. 42b** sind die Oxidationsstabilitäten der Röhren dargestellt, die mit C₂H₄ hergestellt wurden. Die Oxidationsstabilitäten der Röhren liegen prinzipiell unter denen, die mit CH₄ erzielt wurden. Die auf ramanspektroskopischen Daten beruhende strukturell beste Qualität der Röhren wurde bei 750 °C erzielt mit der gleichzeitig höchsten Oxidationsstabilität. Ferner deutet sich eine Korrelation zwischen eingeschlossenem Winkel der Netzebenen und Oxidationsstabilität an. Je kleiner dieser ist, desto thermisch stabiler sind die Röhren. Beim Vergleich der thermischen Stabilität mit Literaturwerten aus [87] liegen die in dieser Arbeit hergestellten Röhren am unteren Ende des Stabilitätsbereiches von 600 °C. In den dargestellten Untersuchungen deutet sich an, dass die strukturelle Qualität der Röhren nicht an den Röhrendurchmesser gekoppelt ist und einen höheren Einfluss hat.

In **Abb. 43** sind die zeitaufgelösten Verläufe der kohlenstoffhaltigen Edukte während der Wachstumsphase dargestellt. Der Verlauf des CH₄-Umsatzes in **Abb. 43a** ist vergleichbar mit dem Reaktionsverlauf auf einer bereits gezeigten γ -Al₂O₃-Schicht (vgl. **Abb. 29a**). Auffällig ist jedoch, dass die Lebensdauer der Katalysatoren auf ZrO₂ bedeutend höher ist, was sich direkt in der Ausbeute widerspiegelt. Die leicht lineare Abnahme des Umsatzes bei einer

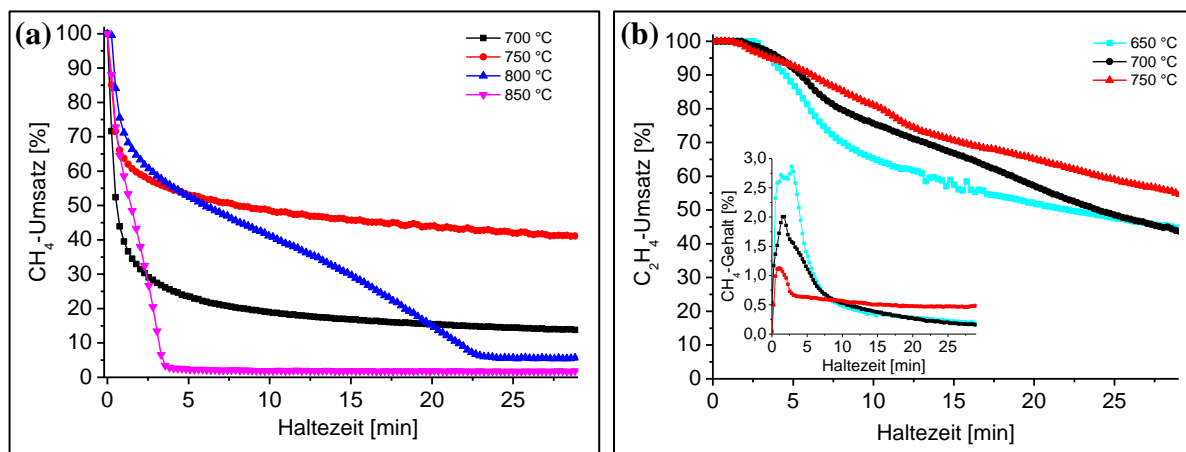


Abb. 43: (a) Zeitaufgelöste Messung des CH₄-Umsatzes über die konstante Haltezeit, (b) Zeitaufgelöste Messung des C₂H₄-Umsatzes bei konstanter Wachstumszeit und der simultan entstehende CH₄-Gehalt.

Synthesetemperatur von 750 °C tritt annähernd bei ca. 55 % ein. Auf einer γ -Al₂O₃-Schicht hingegen erfolgt dies wesentlich später und bei geringeren Umsätzen von ca. 30 %. Dem Substrat kann bzgl. der Katalysatoraktivität ein wesentlicher Einfluss zugeschrieben werden, was sich ebenfalls in den integralen Werten für Umsatz, Ausbeute und Selektivität niederschlägt. Bei Verwendung von C₂H₄ steigt der Umsatz mit zunehmender Synthesetemperatur bis 750 °C stetig an. Die Zersetzung erfolgt in Kohlenstoff und einige Spaltprodukte. Darunter ist bspw. CH₄ zu finden. Je niedriger die Synthesetemperatur ist, desto selektiver ist der Pd-Katalysator für die CH₄-Entstehung. Am Kurvenverlauf aus **Abb. 43b** ist erkennbar, dass die Bildung von CH₄ während der Haltephase kontinuierlich abnimmt. Gleichzeitig nimmt auch die Umsatzrate von C₂H₄ mit fortschreitender Haltezeit kontinuierlich ab. Die integralen Umsätze, Ausbeuten, Selektivitäten und Massen sind vergleichend in **Tab. 21** dargelegt. Zu den dargelegten Ergebnissen lässt sich folgendes schlussfolgern. Beim Vergleich der unterschiedlichen Schichten ist in Hinblick auf den CH₄-Umsatz bei einer Synthesetemperatur von 700 °C vorerst nur ein marginaler Unterschied zu beobachten. Ebenso unterschieden sich Ausbeute und Masse an Kohlenstoff nur geringfügig. Ein Unterschied ist bei der Kohlenstoffselektivität erkennbar, die auf γ -Al₂O₃ ca. 5 % geringer ist, als auf ZrO₂. Durch einen Anstieg der Synthesetemperatur auf über 700 °C liegen bei Nutzung von ZrO₂ als Trägerschicht sowohl Umsätze als auch Ausbeuten stets über den erreichten Werten von γ -Al₂O₃ bei gleichzeitig höher liegenden Selektivitäten. Aufgrund der höheren Lebensdauer der auf ZrO₂ aufgetragenen Katalysatoren und der höheren Ausbeute ist die entsprechend abgeschiedene Masse an Kohlenstoff auf diesem Träger höher. Sowohl auf ZrO₂ als auch auf γ -Al₂O₃ beträgt die optimale Synthesetemperatur in Hinblick auf die Ausbeute 750 °C.

Tab. 21: Ermittelte infrarotspektroskopische Daten mit folgenden Restriktionen: $Y_{CNF/CNT} \leq Y_C$, $S_{CNF/CNT} \leq S_C$ und $m_{CNF/CNT} \leq m_C$ in Abhängigkeit der Synthesetemperatur und der Kohlenstoffquelle

CH ₄					
Synthesetemperatur [°C]	X_{CH_4} [%]	Y_C [%]	S_C [%]	m_C [mg]	
700	20,1	19,0	94,7	60,8	
750	48,3	48,2	99,7	154,3	
800	30,4	25,7	84,5	83,2	
850	7,4	5,2	70,3	16,6	
C ₂ H ₄					
Synthesetemperatur [°C]	$X_{C_2H_4}$ [%]	Y_C [%]	S_{CH_4} [%]	S_C [%]	m_C [mg]
650	64,2	56,8	5,5	88,5	202,9
700	68,9	59,8	4,2	86,8	217,7
750	74,0	62,0	3,8	83,8	233,8
800	-	-	-	-	-

Die abgeschiedene Masse an Kohlenstoff ist auf der ZrO₂-Trägerschicht im Durchschnitt ca. 50 % höher. Die höhere Aktivität auf ZrO₂ könnte einerseits auf stärkere Wechselwirkungen zwischen dem Katalysator und der Trägerschicht zurückzuführen sein. Andererseits jedoch könnten die Porengröße und/ oder die Porenform einen Einfluss auf die Abscheidung von Kohlenstoff in Form von Röhrchen haben. STEINER ET AL. [272] konnten zeigen, dass ZrO₂ ohne Verwendung eines klassischen Katalysators sowohl das Wachstum von MWCNTs als auch SWCNTs katalysieren kann. Demnach ist es nicht auszuschließen, dass das ZrO₂ einen gewissen Anteil zur Bildung der Röhrchen leistet, was jedoch in Vergleichsuntersuchungen ohne Katalysator nicht bestätigt werden konnte.

Um den Einfluss der Kohlenstoffquelle auf die Bildung von Nanoröhren auf gleicher Trägerschicht zu vergleichen, wurden die Konzentrationen im Edukt so gewählt, dass sie sich zu einer äquivalenten Menge an Kohlenstoff umsetzen. Die integralen Umsätze sind beim C₂H₄-Betrieb deutlich höher. Während bei 700 °C ein CH₄-Umsatz von 48,3 % erreicht wird, beträgt dieser bei C₂H₄ 74,0 %. Es wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, die Selektivität mit in Betracht zu ziehen. Diese liegt aufgrund der Vielzahl an Reaktionsmöglichkeiten des Ethylens zu einer Fülle an Spalt- und Nebenprodukten um ca. 16 % niedriger als beim Methan. Die abgeschiedene Masse an Kohlenstoff liegt bei Verwendung von C₂H₄ deutlich mit 233,8 mg über dem unter CH₄ erzielten Wert von 154,3 mg. Aufgrund des chemischen Aufbaus

der Moleküle bzw. der Doppelbindung im Ethylen, ist die höhere Abscheiderate auf die höhere Reaktivität des Moleküls zurückzuführen. Es geht aus den Messdaten nicht hervor, ob der Pd-Katalysator mit fortschreitender Haltezeit für die CH_4 -Bildung unselektiver wird oder ob das gebildete Methan direkt im Prozess umgesetzt wird und zum Wachstum beiträgt. Da der Umsatz mit steigender Synthesetemperatur zunimmt, erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Spaltreaktion des Ethylens an der Katalysatoroberfläche. Dadurch entsteht mehr Kohlenstoff und die Röhren nehmen an Durchmesser stets zu. Bei Methan nimmt der Umsatz bei Synthesetemperaturen über $750\text{ }^\circ\text{C}$ ab, so dass weniger Kohlenstoff zur Bildung der Röhren zur Verfügung steht, woraus ein geringerer Röhrendurchmesser resultiert.

5.4 Lokalisierung und Charakterisierung der Katalysatorpartikel

5.4.1 Palladiumpartikel auf dem γ - Al_2O_3 -Träger

Die Lage der Katalysatorpartikel im Träger ist eine essentielle Frage, welche versucht wurde, mittels TEM aufzuklären. Darüber hinaus beinhaltet das Kapitel Untersuchungen zur Keimgröße und deren Morphologie.

Für die Analyse wurde eine Probe mit einer Pd-Konzentration von $9,0 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ gewählt, die vorerst dem CVD-Prozess bei einer Temperatur von 750°C für 30 min unterzogen wurde. Für den Zugang der Grenzflächen im Träger wurde eine TEM-Lamelle mittels FIB-Präparation

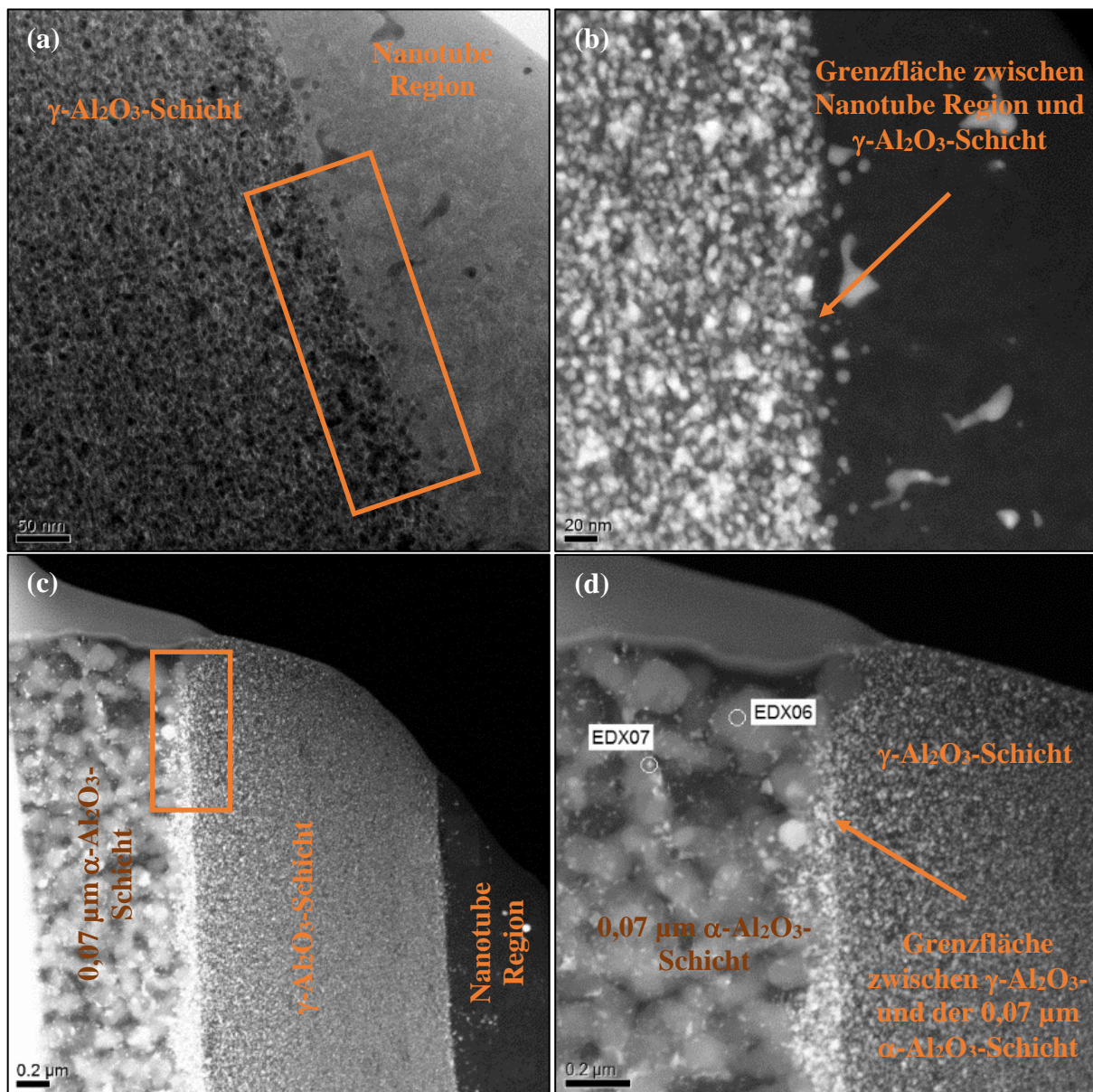


Abb. 44: TEM-Aufnahmen an unterschiedlichen Positionen im Träger. (a) Übersichtsbild an der Grenzfläche zwischen γ - Al_2O_3 und Nanotube-Region, (b) Vergrößerung des Grenzflächenbereiches im Materialkontrast. Helle Punkte sind Pd-Partikel. (c) Grenzflächenbereiche zwischen der $0,07 \mu\text{m}$ α - Al_2O_3 -Schicht und der γ - Al_2O_3 -Schicht bzw. von dieser zur Nanotube-Region. (d) Vergrößerung der Grenzfläche zwischen der $0,07 \mu\text{m}$ α - Al_2O_3 - und der γ - Al_2O_3 -Schicht. Elementnachweis erfolgte mittels EDX.

angefertigt und anschließend im TEM-2 untersucht (**Abb. 44**). Die Dunkelfeldabbildung mit Materialkontrast zeigt in **Abb. 44b** eine hohe Dichte an hellen Partikeln, die sich nicht nur auf der Oberfläche der γ - Al_2O_3 -Schicht befinden, sondern auch in diese eingedrungen sind. Bei geringerer Vergrößerung wird deutlich, dass sich ebenfalls derartige Partikel in weiteren Schichten des Aufbaus befinden. Besonders auffällig ist dabei die Aufkonzentrierung dieser an der Grenzfläche zwischen der γ - Al_2O_3 zur $0,07\ \mu\text{m}$ α - Al_2O_3 -Schicht (**Abb. 44c**). Anhand von EDX-Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass es sich dabei um Pd-Spezies handelt. In **Abb. 44d** sind zwei Messpositionen eingezeichnet, an denen EDX-Spektren aufgenommen wurden. Die Spektren sind in **Abb. 45** dargestellt.

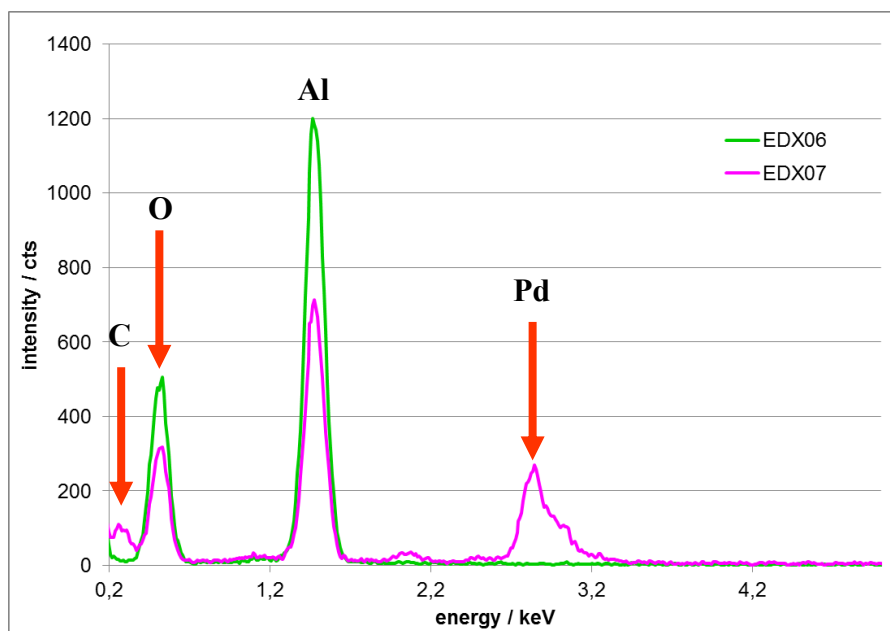


Abb. 45: EDX-Spektren der in **Abb. 44d** verzeichneten Messpositionen. Aufgetragen ist die Signalintensität über der Anregungsenergie.

Beim Spektrum an Messposition 6 handelt es sich um ein unbelegtes Al_2O_3 -Korn, was in den sehr starken Sauerstoff- und Aluminiumsignalen und dem Fehlen anderer Signale deutlich wird. Die Messposition 7 kennzeichnet einen hellen Partikel, der als Pd-Phase identifiziert werden konnte. Eine genauere Identifizierung war anhand verschiedener Katalysatorpartikel möglich. Exemplarisch dafür ist in **Abb. 46** ein Katalysatorpartikel am Ende einer Röhre dargestellt, die bei $700\ ^\circ\text{C}$ mit einer Haltezeit von 30 min, einer Katalysatorkonzentration von $4,5\ \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ und unter Verwendung von CH_4 als Kohlenstoffquelle hergestellt wurde.

Das Katalysatorpartikel zeichnet sich durch eine regelmäßige Struktur aus. Das mittels weißem Pfeil hervorgehobene intensitätsstarke Muster der Netzebenen ist dem Moiré-Effekt geschuldet, bei dem sich zwei Punktmuster überlagern.

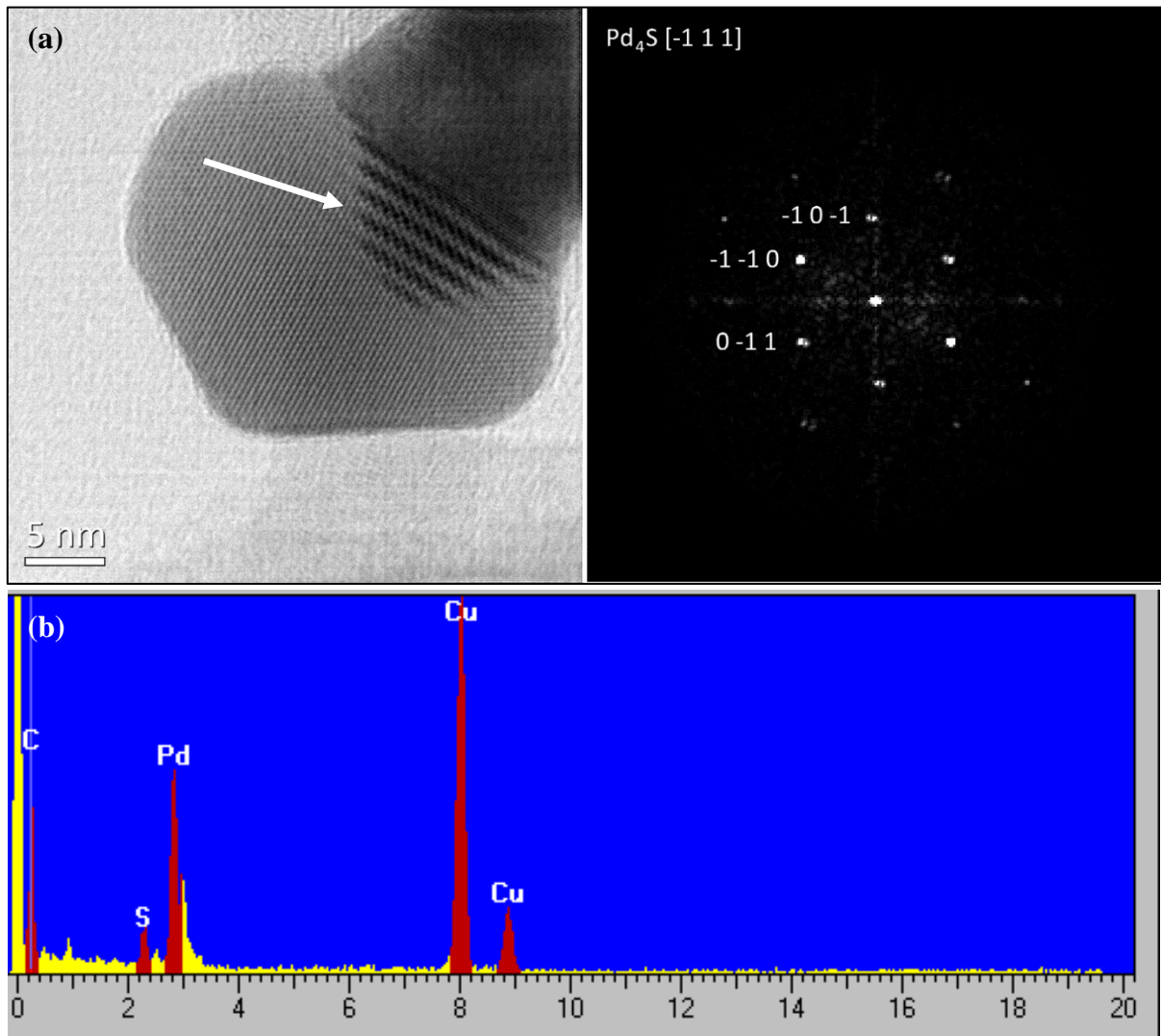


Abb. 46: (a) Katalysatorpartikel der am Ende einer Röhre lokalisiert ist mit dem dazugehörigen FFT-Diffraktogramm, (b) Darstellung des EDX-Spektrums des Katalysatorpartikels.

Um die Frage zu klären, in welcher Phase der Katalysator zum Zeitpunkt des Wachstumsprozess vorliegt, wurden ein EDX-Spektrum und ein FFT-Diffraktogramm erstellt. Die Cu-Peaks im EDX-Spektrum sind dem Cu-Netz, auf dem sich die Probe befindet, zuzuordnen, die Pd- und S-Peaks sind dem Katalysatorpartikel zuzuordnen, was durch das FFT-Diffraktogramm bestätigt wird. Der Katalysator ist nachweislich mit Schwefel verunreinigt und besitzt die Phase Pd_4S .

5.4.2 Palladiumpartikel auf dem ZrO₂-Träger

Für eine vergleichende Analyse zur Charakterisierung der Pd-Partikel auf der ZrO₂-Schicht wurde ebenfalls vom Pd/ ZrO₂ System ein FIB Präparat erstellt und mittels TEM-2 untersucht. Diese Probe wurde unter Verwendung von CH₄ bei einer Synthesetemperatur von 750 °C mit einer Haltezeit von 30 min hergestellt. Die Katalysatorkonzentration betrug 4,5 µmol/cm². In **Abb. 47a** sind die Grenzflächen zwischen Nanotube-Region und der ZrO₂-Schicht und zwischen der ZrO₂-Schicht zur 0,07 µm α-Al₂O₃-Schicht dargestellt.

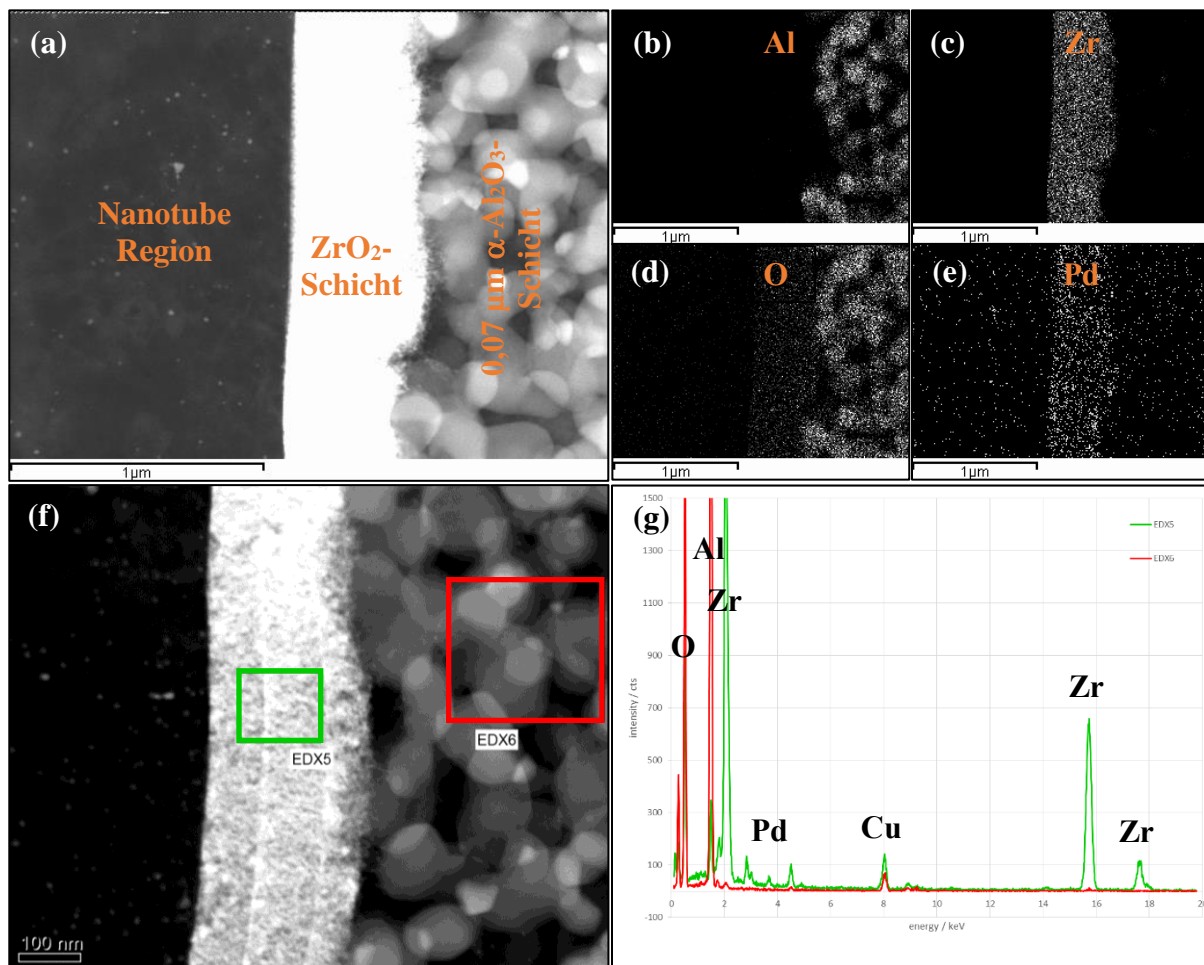


Abb. 47: TEM-Aufnahmen an einer Lamelle die aus dem Träger präpariert wurde. (a) Übersichtsbild an der Grenzflächen zwischen ZrO₂ und Nanotube-Region und der ZrO₂-Schicht zur darunter liegenden 0,07 µm α-Al₂O₃-Schicht, (b-e) Elementmapping für die Elemente Al, Zr, O und Pd über das in (a) gezeigte Probensegment, (f) Vergrößerung eines Bildausschnittes aus (a) mit 2 Flächenscans zur EDX-Analyse, (g) Integrale Intensität der EDX-Spektren von den in (f) eingezeichneten Analysepositionen.

Die Elemente Aluminium und Sauerstoff in **Abb. 47b, d** sind vorwiegend der 0,07 µm α-Al₂O₃-Schicht zuzuordnen, was aus den sich ergebenden Häufigkeitsverteilungen ersichtlich wird. Darüber hinaus werden Signale von Sauerstoff in der ZrO₂-Schicht beobachtet. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass sich die Pd-Partikel überwiegend und homogen verteilt in der ZrO₂-Schicht befinden (**Abb. 47c, e**). Die Intensitätsverteilung des Pd weist auf ein Eindringen der Katalysatorpartikel in tiefer liegende Schichten des Trägers hin. Anhand der

flächigen EDX-Analysen aus den in **Abb. 47f** eingezeichneten Messpositionen zeigten sich deutliche Pd-Signale in der ZrO_2 -Schicht. Ein Nachweis von Pd-Partikeln in der $0,07\ \mu\text{m}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht war nur sehr schwer möglich (vgl. **EDX 6, Abb. 47g**). Es wurde ebenfalls ein Katalysatorpartikel analysiert, der sich am Ende einer Röhre befand (**Abb. 48**).

Die Röhren wurden bei $750\ ^\circ\text{C}$ unter Verwendung von CH_4 hergestellt mit einer Katalysatorkonzentration von $4,5\ \mu\text{mol}/\text{cm}^2$. Der Habitus des Partikels zeichnet sich durch eine längliche Gestalt mit geringem Durchmesser aus. Kristallographisch handelt es sich um metallisches Palladium. Verunreinigungen insbesondere durch Schwefel konnten nicht nachgewiesen werden.

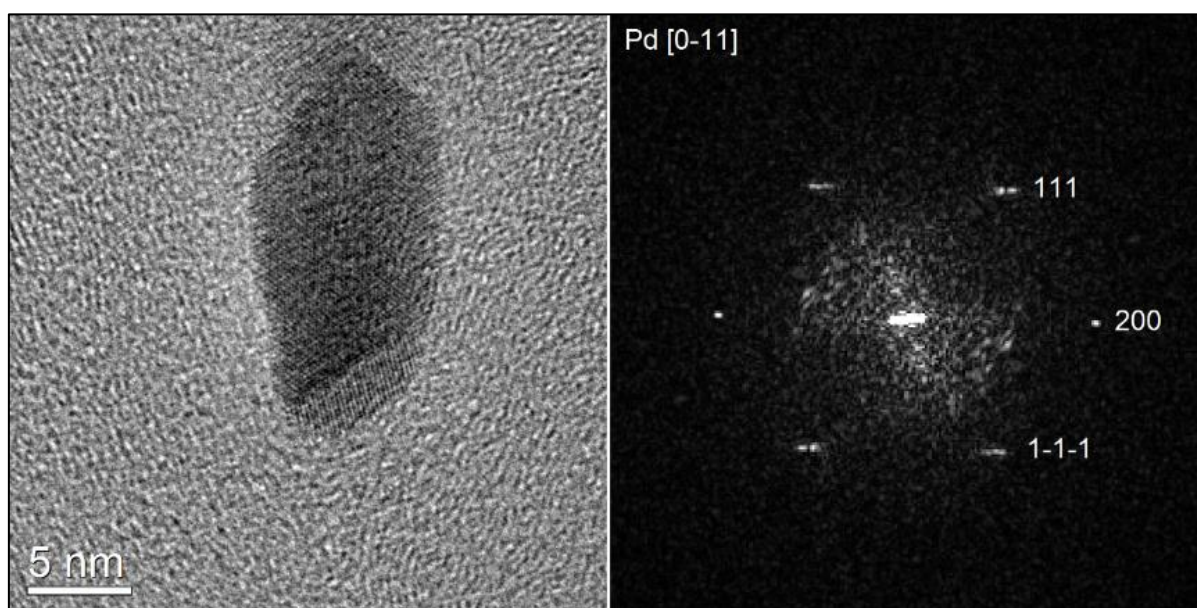


Abb. 48: Katalysatorpartikel, der am Ende einer Röhre lokalisiert ist, mit dem dazugehörigen FFT-Diffraktogramm.

Der Ursprung des Schwefels resultiert aus den zur Probenpräparation verwendeten Silikonstopfen. Das Lösemittel THF löst die Stopfen an und der sich darin befindliche Schwefel geht in Lösung und kann sich an das darin gelöste Pd binden. In **Abb. 49** sind die Stopfen nach Gebrauch zur Katalysatorpräparation auf ZrO_2 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dargestellt. Der Stopfen bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist wesentlich stärker angelöst als bei ZrO_2 , was die gefundene Verunreinigung verursachte. Der Trocknungsschritt erfolgt in einem Träger mit sich darauf befindlicher ZrO_2 -Schicht wesentlich schneller, was maßgeblich der Schichtdicke und dem höheren, in der Schicht

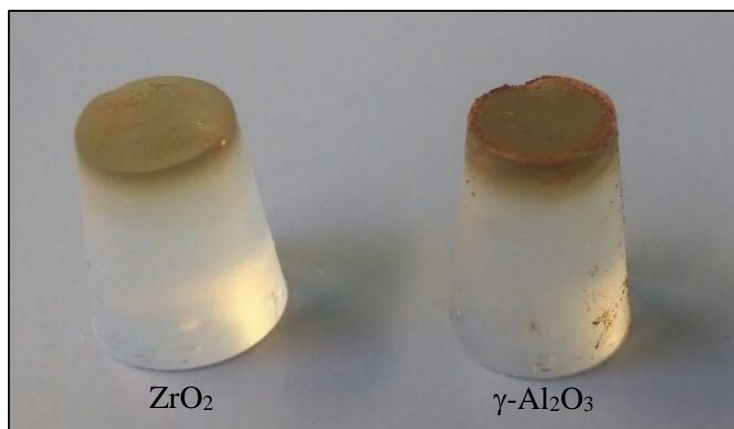


Abb. 49: Verwendete Silikonstopfen nach Gebrauch mit THF und sich darin befindlichem Pd(II)-Acetat.

vorhandenen Defektanteils zugeschrieben werden kann. Dadurch wird die Kontaktzeit zwischen Lösemittel und Stopfen verringert, wodurch der chemische Angriff abgeschwächt wird.

5.4.3 Schlussfolgernde Bemerkungen

Aufgrund der vorgestellten Untersuchungen kann der Argumentation zur Berechnung der Katalysatorleistung nicht mehr Folge geleistet werden. Grund dafür ist die Position der Katalysatorpartikel, die sich nicht ausschließlich auf der Substratoberfläche befinden. Insbesondere beim Träger mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lässt sich eine Aufkonzentrierung der Partikel an der Grenzfläche zwischen der Unterseite der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht und der darunter liegenden $0,07\text{ }\mu\text{m}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht beobachten, wodurch eine Vielzahl aktiver Zentren der Reaktion möglicherweise nicht zur Verfügung stehen. Im Gegensatz dazu konnte diese Aufkonzentrierung der Pd-Partikel im Träger mit ZrO_2 nicht beobachtet werden. Konträr zum Träger mit einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht befinden sich jedoch auch Metallpartikel im Substrat des Trägers. Dies konnte anhand von EDX-Untersuchungen mittels FEREM nachgewiesen werden. Diese Katalysatorpartikel haben zur Folge, dass dort ebenfalls ein Wachstum von Nanofilamenten auftreten kann. Wenn dieser Argumentationsansatz weiter verfolgt wird, so stehen durch eine substratseitige Abscheidung der Katalysatorpartikel mehr aktive Zentren für die katalytische Reaktion zur Verfügung. Demnach wären ein höherer Umsatz und eine höhere Ausbeute zu erwarten. Die Position der Katalysatorpartikel spielt eine wichtige Rolle.

Eine weitere Einflussgröße ist die chemische Zusammensetzung der katalytisch aktiven Phase. Es ist bekannt, dass unterschiedliche Katalysatorzusammensetzungen unterschiedliche Kohlenstoffprodukte hervorbringen und dadurch die Aktivität des Katalysators beeinflusst

werden kann. Im System Pd/ γ -Al₂O₃ wurde die Phase des Katalysators als Pd₄S identifiziert. Palladium ist ein Oxidationskatalysator, der häufig bei der Oxidation von Methan eingesetzt wird. In diesem Zusammenhang führte die Anwesenheit von Schwefel zu einer partiellen Deaktivierung des Katalysators [273]. YU und SHAW gelangten zu der Erkenntnis, dass mit steigendem Schwefelgehalt die katalytische Aktivität sinkt [274]. Andererseits wird Schwefel gezielt bei der CNF Synthese eingesetzt. SINGH ET AL. [275] postulierten, dass Schwefel mit Kobaltpartikel zu einem Sulfid reagiert und dadurch das Wachstum von CNFs begünstigt. In Anbetracht der infrarotspektroskopischen Untersuchungen konnte dem Schwefel kein positiver Effekt nachgewiesen werden. Allerdings zeigte das mit Schwefel „vergiftete“ System die Strukturumwandlung von CNF zu CNT.

Weiterführende Untersuchungen sollten klären, ob die chemische Zusammensetzung des Katalysators den größeren Einfluss auf die Struktur der entstehenden Röhren besitzt oder ob der Träger mit entsprechender Porosität, auf dem sich das Katalysatorpartikel befindet, entscheidend ist.

5.5 Einflüsse auf das Wachstum von Nanoröhren im System Fe/ γ -Al₂O₃

Eisen gehört aufgrund seiner elektronischen Struktur zu den 3d-Elementen und wird den Übergangsmetallen zugeordnet. Wie eingangs beschrieben, katalysiert Eisen ebenfalls das Wachstum von Kohlenstoff-Nanofilamenten, insbesondere von CNTs. Im Vergleich zu Palladium ist es preiswerter und in größeren Mengen verfügbar, wodurch die Nachhaltigkeit der Synthese um ein Vielfaches gesteigert wird. Darüber hinaus hat die Katalysatorwahl erheblichen Einfluss auf das daraus entstehende Produkt und das sich daraus ergebende optimale Prozessfenster.

Dieses Kapitel umfasst sowohl die Untersuchung unterschiedlicher Präparationsrouten der Katalysatorbelegung als auch die Charakterisierung der daraus resultierenden Kohlenstoff-Nanofilamente. Zu den Präparationsrouten gehören das Dip-Coating, die bindergestützte Route, das Sol-Gel Verfahren und die Floating-Catalyst-Methode. Insbesondere das Dip-Coating Verfahren wurde sowohl auf der Innen- als auch auf der Außenseite von Einkanalrohren angewendet.

5.5.1 Dip-Coating Verfahren

Das im Experimentalteil dieser Arbeit beschriebene Dip-Coating Verfahren wurde sowohl auf Innen- (IB) als auch auf Außenbeschichtungen (AB) angewendet. Für den Vergleich der Präparationsverfahren wurde die optimale Synthesetemperatur angestrebt, bei welcher der Katalysator die höchste Aktivität aufweist. Dazu wurde zunächst der Einfluss der Synthesetemperatur auf die daraus entstehenden Kohlenstoffprodukte an innenbeschichteten Proben untersucht.

5.5.1.1 Lokalisierung der Eisenpartikel im Träger

Für die Untersuchung der Eindringtiefe der Eisenkeime in den Träger wurden erneut EDX-Untersuchungen über den Probenquerschnitt erstellt. Die Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat Einwaage betrug 2,56 g auf 32 ml destilliertem Wasser und die Kalzinierung fand unter Luftatmosphäre bei 400 °C für 1 h statt. Unter der idealisierten Annahme, dass sich die Massen und Phasengehalte wie bei außenbeschichteten Proben verhalten (vgl. **Abb. 9b**), was bedeutet, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen Stickstoff- und Luftatmosphäre erkennbar sind, ist anhand der in **Abb. 9a** dargestellten Gleichung eine Abschätzung der Eisenkonzentration

unter Luftatmosphäre zulässig. Diese beträgt demnach etwa $7,42 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$. Der Verlauf der Eindringtiefe des Fe-Katalysators ist graphisch in **Abb. 50** dargestellt.

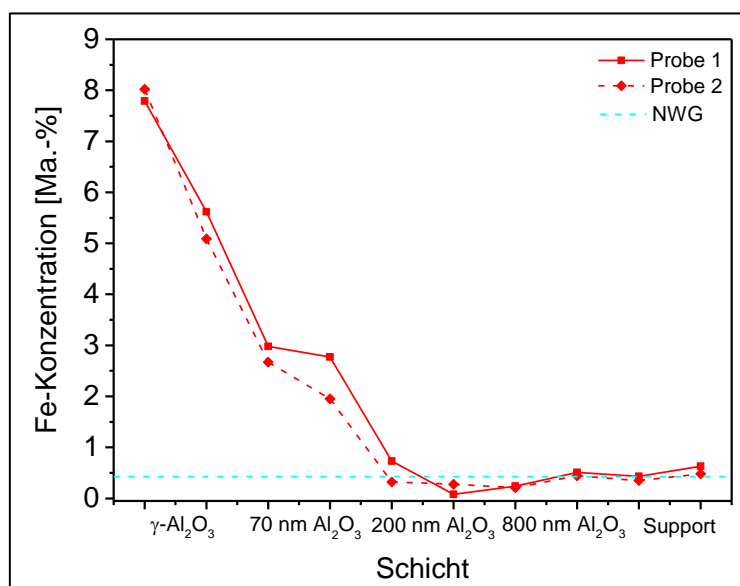


Abb. 50: Anhand von Flächenanalysen ermittelte Eisenverteilung in Abhängigkeit des Schichtaufbaus am Bruch. Die Anregungsspannung betrug 15 kV mit einer Integrationszeit von 100 s. Die Nachweisgrenze (NWG) liegt bei 0,4 Ma.-%.

Es geht daraus hervor, dass sich der überwiegende Teil des Eisens an der innenseitig gelegenen Oberfläche abscheidet. Aufgrund der Dicke der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht und der sich daraus in Bezug zur Eindringtiefe des Elektronenstrahls ergebenden Restriktion, ist zu vermuten, dass teilweise die $0,07 \mu\text{m}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht mit angeregt wurde. Schlussfolgernd ergeben sich vergleichsweise oberflächlich abgeschiedene Eisenpartikel.

5.5.1.2 Einfluss der Synthesetemperatur

Die Synthesetemperatur wurde innerhalb eines Bereiches von $650 - 800^\circ\text{C}$ variiert. Die Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat Einwaage betrug 7,68 g auf 32 ml destilliertem Wasser, was einer Eisenkonzentration von $20,88 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ entsprach. Das Aufheizen der mit Katalysator belegten Proben erfolgte in einem $\text{H}_2 : \text{N}_2$ Gasgemisch mit dem Verhältnis 20 : 80. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 K/min bis 300°C und 8 K/min bis Zieltemperatur mit einem Gesamtgasvolumenstrom von $100 \text{ ml}_n/\text{min}$. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde eine 30 minütige Reduzierphase eingefügt, um das Eisenoxid möglichst vollständig zu Eisen zu reduzieren. Nach dieser Haltephase wurde der Volumenstrom an H_2 von $20 \text{ ml}_n/\text{min}$ auf

10 ml_n/min gesenkt und 10 ml_n/min C₂H₄ für eine Haltezeit von 5 min zu dosiert. Der Abkühlvorgang erfolgte unter Stickstoffatmosphäre.

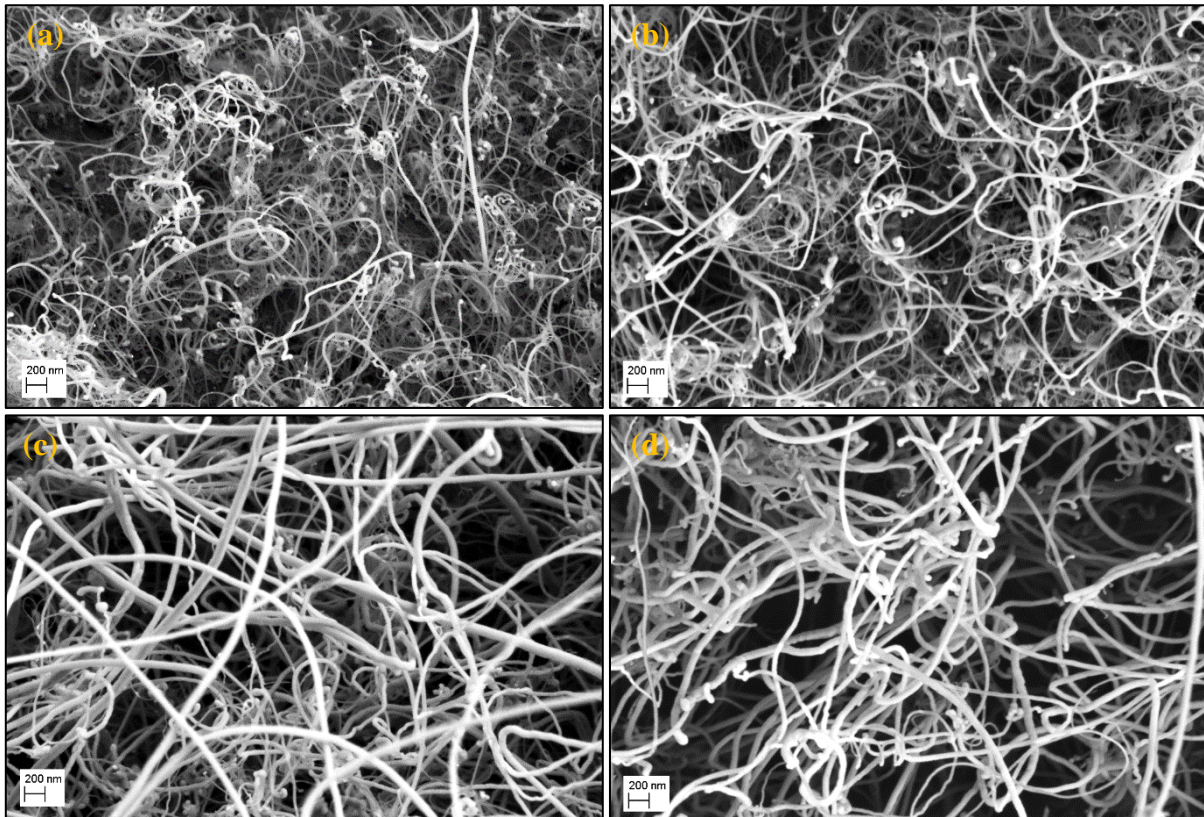


Abb. 51: FEREM-Aufnahmen der in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur erhaltenen Kohlenstoff-Nanofilamente auf γ -Al₂O₃ mit Fe-Katalysator. (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C und (d) 800 °C.

Die erhaltenen Kohlenstoff-Nanofilamente zeichnen sich durch ein von der Synthesetemperatur unabhängiges unausgerichtetes Wachstum aus (**Abb. 51**). Ihre Oberflächenbeschaffenheit lässt sich als glatt und frei von knöchrigen bzw. astartigen Strukturen (vgl. Kapitel 5.2.3) beschreiben. Ein deutlicher Einfluss ist bei der Röhrenlänge beobachtbar. Während die Nanotubes bei 650 °C vergleichsweise kurz sind, nimmt die Länge der Röhren mit steigender Synthesetemperatur zu. Gleiches Verhalten lässt sich beim Röhrendurchmesser erkennen, der ebenso mit steigender Synthesetemperatur zunimmt.

Die arithmetischen Röhrendurchmesser betragen mit steigender Synthesetemperatur 16,4 nm, 23,7 nm, 40,3 nm und 44,7 nm (**Abb. 52**). Bei Betrachtung der Boxplot-Diagramme ist eine Verbreiterung der Durchmesser-Verteilung mit zunehmender Synthesetemperatur zu verzeichnen. Diese Beobachtung ist konform mit Ergebnissen aus [276]. CHIZARI ET AL. [277] führen als Ursache dafür das mit zunehmender Temperatur steigende Migrations- und

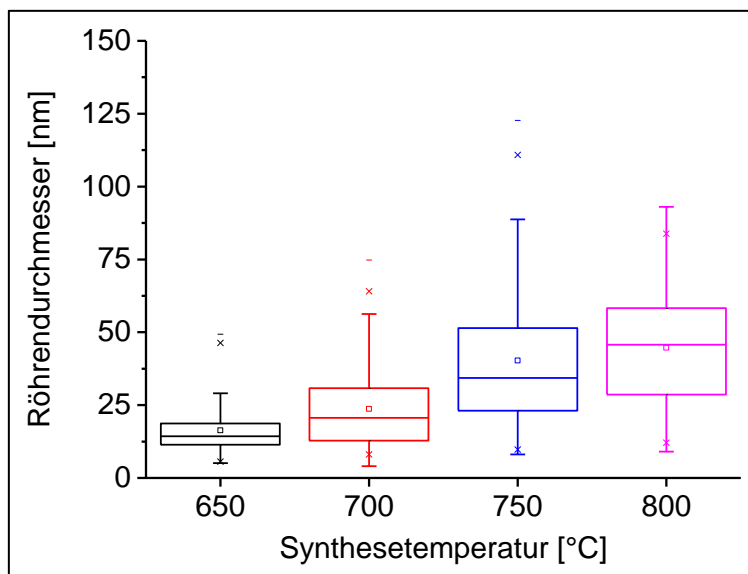


Abb. 52: Boxplot der Durchmesserverteilung in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur der hergestellten Nanoröhren.

Sinterverhalten der Katalysatorpartikel an. Zur Bewertung der Struktur der Röhren wurde erneut die Ramanspektroskopie herangezogen (**Abb. 53**).

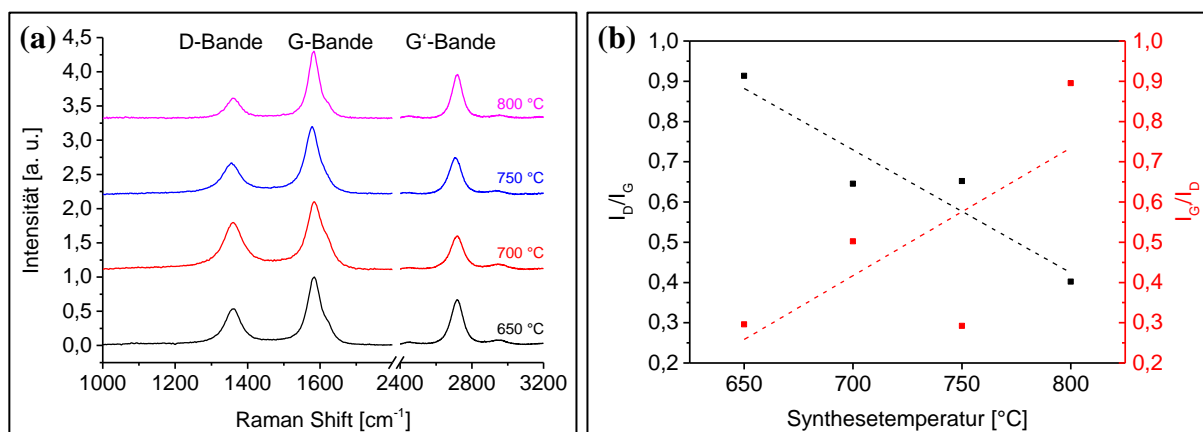


Abb. 53: (a) Ramanspektren der in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur erhaltenen Röhren, (b) Mittels LabView gefittete I_D/I_G - und $I_{G'}/I_D$ -Verhältnisse in Abhängigkeit der Synthesetemperatur. Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 1,54; 1,54; 1,24 und 1,52.

Die Spektren zeichnen sich durch definierte Banden aus. Besonders die G'-Bande bei einer Wellenzahl von etwa 2720 cm^{-1} ist bei mit 800 °C hergestellten Röhren sehr stark ausgeprägt. Es zeigt sich eine Verbesserung der strukturellen Güte der Röhren mit zunehmender Synthesetemperatur, was sich in den Verläufen des I_D/I_G - bzw. $I_{G'}/I_D$ - Verhältnisses ausdrückt. Das I_D/I_G -Verhältnis nimmt mit zunehmender Synthesetemperatur ab, während das $I_{G'}/I_D$ -Verhältnis zunimmt.

Der katalytisch verlaufende Abscheidungsprozess wurde analytisch mittels *inline*-FTIR untersucht. Die daraus berechneten prozessspezifischen Daten befinden sich in **Tab. 22**. Die Ethylenumsätze nehmen mit steigender Synthesetemperatur zu, wobei sich bei 750 °C bzw.

800 °C lediglich marginale Unterschiede feststellen lassen. Neben der katalytischen Zersetzung von Ethylen in Kohlenstoff und Wasserstoff können weitere Spaltprodukte auftreten. Ein Nebenprozess ist dabei die Bildung von Methan, die mittels Infrarotspektroskopie detektiert werden konnte. Die Ausbeute als auch die abgeschiedene Masse an Kohlenstoff auf dem Träger erreichen bei einer Synthesetemperatur von 750 °C ein Maximum. Eine Erhöhung der Temperatur auf 800 °C hat eine Erhöhung der Methanselektivität und eine Verringerung der Ausbeute bzw. Kohlenstoffselektivität zur Folge.

Tab. 22: Berechnete infrarotspektroskopische Daten in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur

Synthesetemperatur [°C]	$X_{C_2H_4}$ [%]	Y_C [%]	S_{CH_4} [%]	S_C [%]	m_C [mg]
650	71,8	36,1	1,6	50,3	19,3
700	89,2	56,1	3,4	62,9	29,9
750	93,5	63,9	4,7	68,3	33,9
800	93,2	51,6	9,4	55,4	27,6

5.5.1.3 Einfluss der Katalysatorkonzentration und Unterschiede zwischen IB und AB

Gegenstand dieses Kapitels ist die Untersuchung der Eisenkonzentration auf das Wachstum von Kohlenstoff-Nanofilamenten und damit verknüpft der Einfluss des Schichtaufbaus. Für die Variation der Katalysatorkonzentration wurde die Einwaage von Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat im Bereich von 1,28 – 10,24 g auf 32 ml destilliertem Wasser untersucht. Die Abscheidung an Eisen auf dem Träger ist in **Abb. 9** dargestellt. Nach dem Trocknen wurden die Träger unter Stickstoffatmosphäre bei 400 °C für 5 h thermisch behandelt. Die Proben wurden unter gleichen Bedingungen, wie in Kapitel 5.5.1.2 beschrieben, dem CVD-Prozess unterzogen. Die Aufheizraten betrugen 5 K/min bis 300 °C und 4 K/min bis zur Zieltemperatur von 750 °C. Die Beurteilung der Eindringtiefe der Eisenkatalysatoren in den Träger ist von entscheidender Bedeutung.

In **Abb. 54** sind EDX-Flächenanalysen über die Bruchfläche einer innen- und einer außenbeschichteten Probe dargestellt.

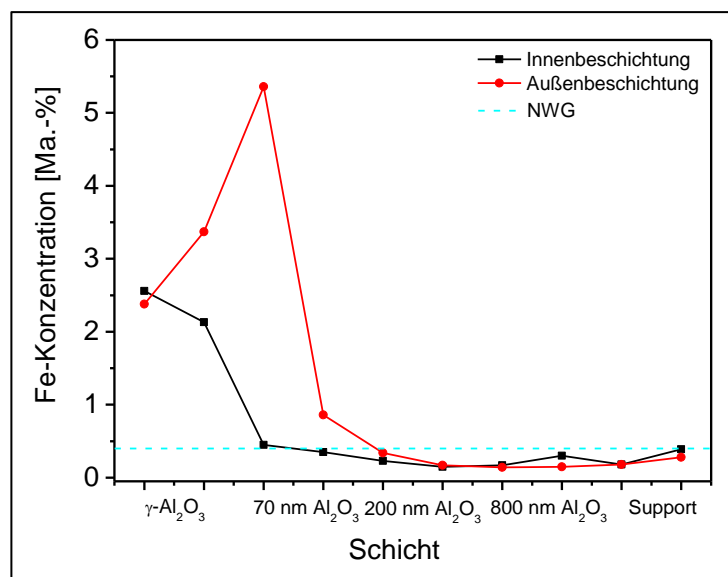


Abb. 54: EDX-Untersuchungen zur Eisenverteilung in Abhängigkeit des Schichtaufbaus am Bruch der Proben. Die Konzentration an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ betrug 1,28 g/ 32 ml. Die Anregungsspannung betrug 15 kV mit einer Integrationszeit von 100 s. Die Nachweisgrenze (NWG) liegt bei 0,4 Ma.-%.

Die Einwaage von Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat betrug 1,28 g/ 32 ml destilliertem Wasser. Bei der innenbeschichteten Probe zeigt sich eine überwiegend oberflächliche auf der Innenseite liegende Abscheidung. Die Partikel dringen lediglich bis in die 0,07 μm α -Al₂O₃-Schicht vor.

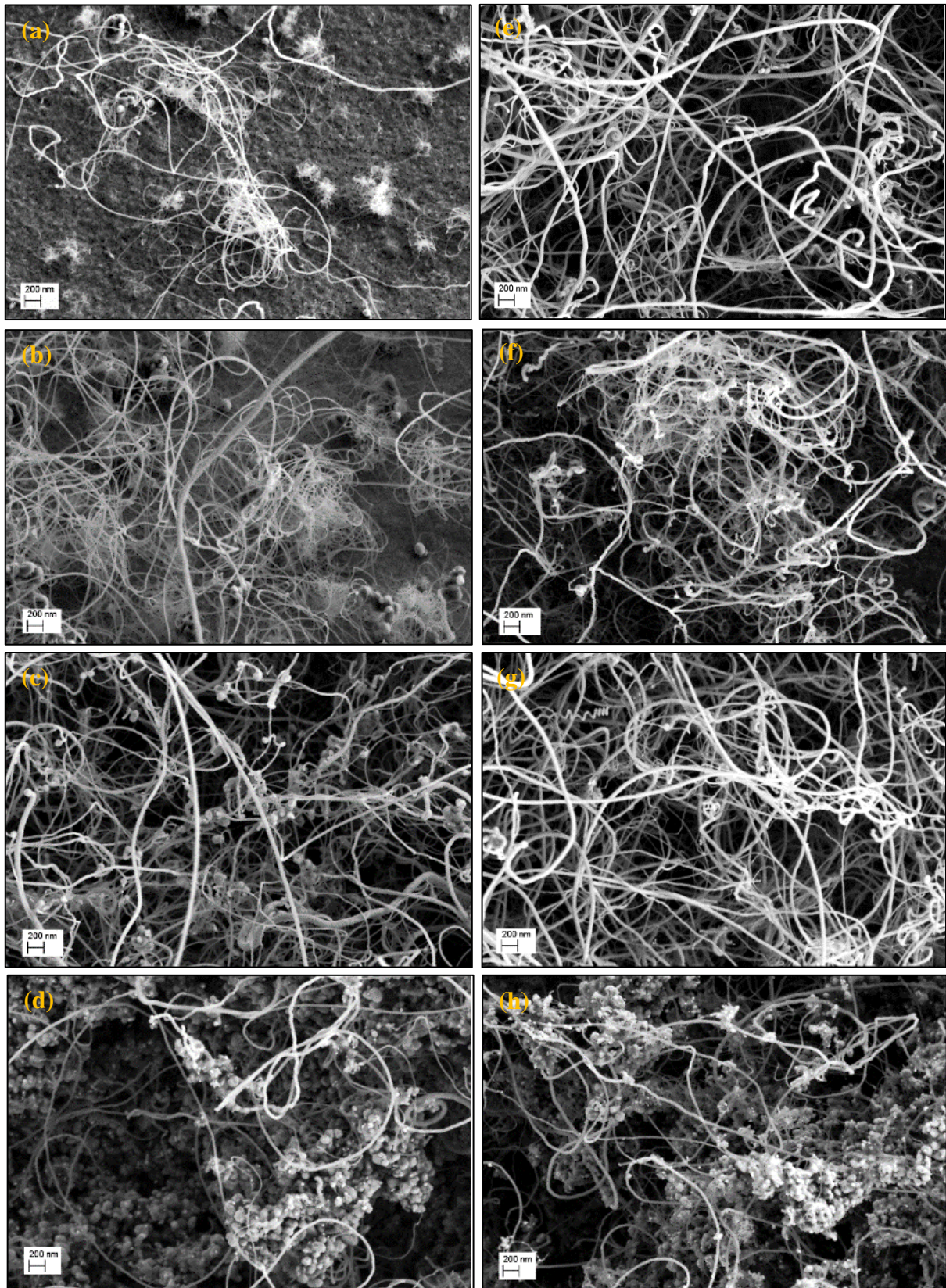


Abb. 55: FEREM-Aufnahmen der synthetisierten Kohlenstoff-Nanofilamente in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration auf innen- (a-d) und außenbeschichteten (e-h) Trägern mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht und Fe-Katalysator. (a, e) 1,28 g/32 ml, (b, f) 2,56 g/32 ml, (c, g) 5,12 g/32 ml und (d, h) 10,24 g/32 ml.

Im Gegensatz dazu weist die außenbeschichtete Probe ein Konzentrationsmaximum in der

äußeren $0,07\ \mu\text{m}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf. Das bedeutet, dass im Träger deutlich mehr Eisenpartikel lokalisiert sind, als auf der äußeren Oberfläche. Die abgeschiedenen Kohlenstoff-Nanofilamente wurden im Anschluss anhand elektronenmikroskopischer und spektroskopischer Methoden charakterisiert. In **Abb. 55** sind FEREM-Aufnahmen der erhaltenen Kohlenstoff-Nanofilamente vergleichend dargestellt. Es zeigt sich, dass geringe Eisenkonzentrationen auf innenbeschichtete Proben ein sporadisches Röhrenwachstum zur Folge hatte. Durch die schrittweise Erhöhung der Katalysatorkonzentration nahm die Ausbeute an Röhren zu und die Oberfläche war optisch homogen mit Kohlenstoff-Nanofilamenten belegt. Bei der höchsten Eisenkonzentration ist ein deutliches Ablösen der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht vom restlichen Träger erkennbar. Vergleichend dazu zeigt die außenbeschichtete Probe bereits bei geringen Katalysatorkonzentrationen ein homogenes Wachstum. Es ist zu beachten, dass sich die auf der Oberfläche der innen- und außenbeschichteten Träger befindliche Katalysatorkonzentration nur eingeschränkt vergleichen lässt. Die Mantelfläche eines außenbeschichteten Trägers beträgt $32,99\ \text{cm}^2$. Bei gleicher Eisenkonzentration in der Stammlösung wird eine wesentlich größere Fläche benetzt, wodurch die nominelle Katalysatorkonzentration pro Flächenelement im Vergleich zu Innenbeschichtungen wesentlich geringer ist. Da die Katalysatorkonzentration auf die aktive Trägerfläche normiert wird, ist diese bei außenbeschichteten Proben kleiner als bei innenbeschichteten Proben.

Die FEREM-Aufnahmen zeigen, dass die Röhren sowohl innenseitig als auch außenseitig relativ lang sind. Eine genaue Angabe zur Röhrenlänge ist aufgrund der willkürlichen Ausrichtung nicht möglich. Um die Art der Röhren zu beschreiben, wurde die Struktur mittels TEM-1 untersucht (**Abb. 56**). Aus den TEM-Aufnahmen geht hervor, dass es sich um

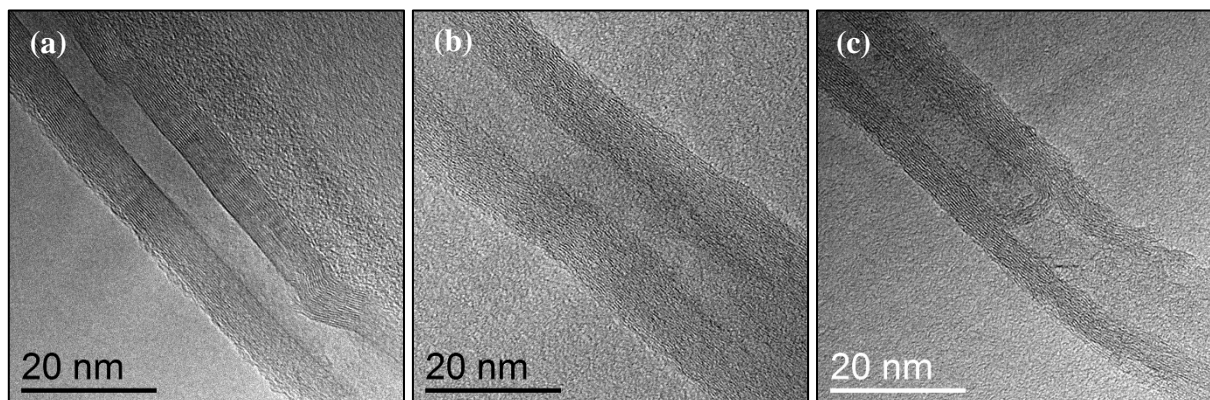


Abb. 56: Ausgewählte TEM-Aufnahmen von eisenkatalysierten CNT auf der Innen- als auch Außenseite im Vergleich bei unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen. (a) IB - $1,28\ \text{g}/32\ \text{ml}$, (b) IB - $10,24\ \text{g}/32\ \text{ml}$, (c) AB - $2,56\ \text{g}/32\ \text{ml}$.

MWCNTs handelt. Sie besitzen Netzebenen, die parallel zur Röhrenmittelachse ausgerichtet sind. Beim Vergleich der Röhrendurchmesser lässt sich bei der Innenbeschichtung ein Trend

erkennen. Der Röhrendurchmesser nimmt mit steigender Katalysatorkonzentration zu. Dieser Trend ist bei Außenbeschichtungen nicht erkennbar, wo sich der Röhrendurchmesser im Bereich von ca. 25 - 35 nm bewegt.

Die Ramanspektren der synthetisierten Kohlenstoff-Nanofilamente wurden gefittet, woraus die integralen I_D/I_G -Verhältnisse berechnet wurden (**Abb. 57**). Mit Hilfe dieser Verhältnisse wurde anschließend die Kristallitgröße bestimmt.

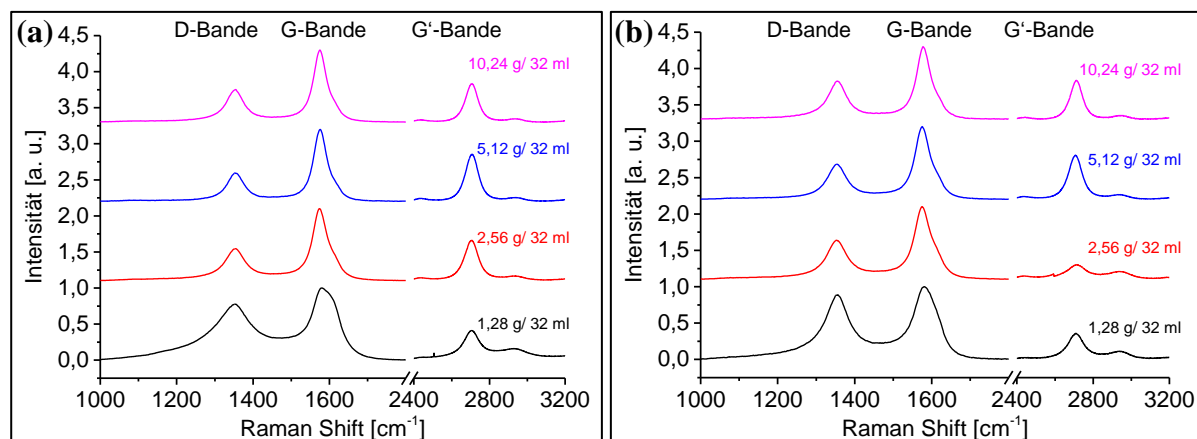


Abb. 57: Ramanspektren der CNTs abgeschieden auf der (a) Innenseite und (b) Außenseite der Träger in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration. Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge für IB 4,80; 1,27; 1,21 und 0,91 und für AB entsprechend 2,60; 1,55; 1,30 und 1,41.

Tab. 23: Zusammengefasste Daten zur Charakterisierung der Mikrostruktur der erhaltenen Nanoröhren

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ - Konzentration [g/ 32 ml]	d_{av} [nm]	I_D/I_G	$I_{G'}/I_D$	L_a^5 [nm]	d_{hkl} [nm]
Innenbeschichtung					
1,28	18,2	1,36	0,50	3,25	0,350
2,56	23,9	0,64	1,60	6,91	-
5,12	28,2	0,51	2,41	8,61	-
10,24	41,2	0,63	1,57	7,04	0,345
Außenbeschichtung					
1,28	32,5	1,09	0,48	4,03	-
2,56	25,2	0,71	1,49	6,23	0,353
5,12	30,6	0,61	1,69	7,19	-
10,24	25,6	0,72	1,25	6,09	-

⁵ Basierend auf Ramandaten errechnete Werte nach Gl. 29.

Sowohl bei den innenbeschichteten als auch außenbeschichteten Proben wird das kleinste I_D/I_G -Verhältnis und mit der größten Kristallitgröße bei einer Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat Einwaage von 5,12 g/ 32 ml destilliertem Wasser erzielt. Die I_G/I_D -Verhältnisse steigen mit abnehmendem I_D/I_G -Verhältnis (**Tab. 23**). TEM-Untersuchungen ergaben an einer Probenauswahl einen mittleren Netzebenenabstand der erhaltenen Röhren von 0,35 nm.

5.5.2 Sol-Gel Verfahren

Das Aufbringen der γ - Al_2O_3 -Schicht erfolgte anhand eines Sol-Gel Verfahrens. Demnach bestand die Möglichkeit, die Katalysatorpartikel direkt in das Sol zu mischen und auf der Trägoberfläche zu applizieren. Je nach zugegebener Menge an Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat ergaben sich bereits Änderungen der Porengröße. Die Bestimmung der Porengröße erfolgte an Ausgussmaterial mittels N_2 -Sorption. Der Berechnung lag das Schlitzporenmodell zugrunde.

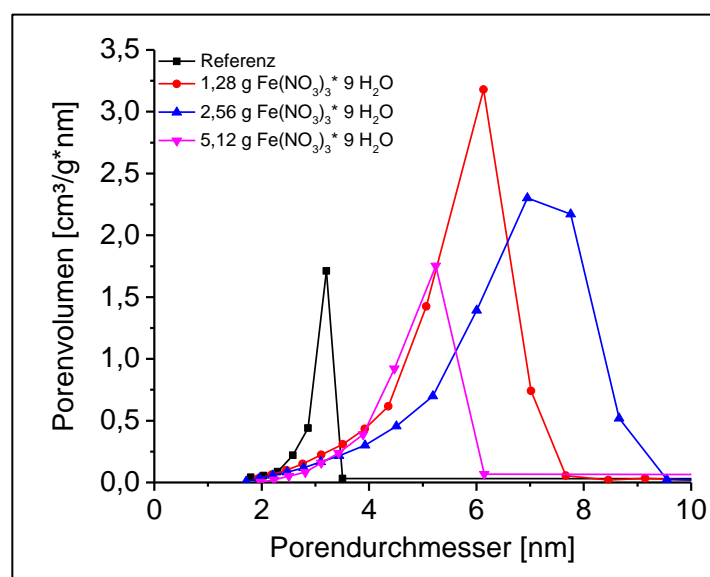


Abb. 58: Anhand von N_2 -Sorption ermittelte Abhängigkeit des Porenvolumens vom Porendurchmesser.

Als Referenzmaterial wurde hergestelltes getempertes Gel verwendet. Der mittlere Porendurchmesser beträgt ca. 3 nm (**Abb. 58**). Mit steigender Zugabe an Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat ins Böhmit-Sol wurde dieses viskoser. Eine sich daraus ergebende pH-Wert Änderung ließ vermutlich die Porendurchmesser steigen, teilweise bis auf ca. 7,5 nm. Darüber hinaus wird die Porendurchmesserverteilung breiter. Aufgrund der Viskositätszunahme nimmt die Schichtdicke der letzten Schicht zu. Die mittlere Schichtdicke einer γ - Al_2O_3 beträgt ca. 1 μ m. Durch Zugabe von Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat erhöht sich die Schichtdicke mit ansteigender Konzentration auf 2,4 μ m, 3,7 μ m und 9,1 μ m. Die Abscheidung von Nanoröhren erfolgte unter den in Kapitel 5.5.1.2 beschriebenen Bedingungen mit einer Synthesetemperatur

von 750 °C, einer Haltezeit von 5 min und Aufheizraten von 5 K/min und 4 K/min. Die erhaltene Probe wurde mittels FEREM untersucht (vgl. **Abb. 59**). Es zeigte sich bei Begutachtung der Oberfläche eine Vielzahl an Rissen. Die Nanoröhren wachsen aus der Schicht

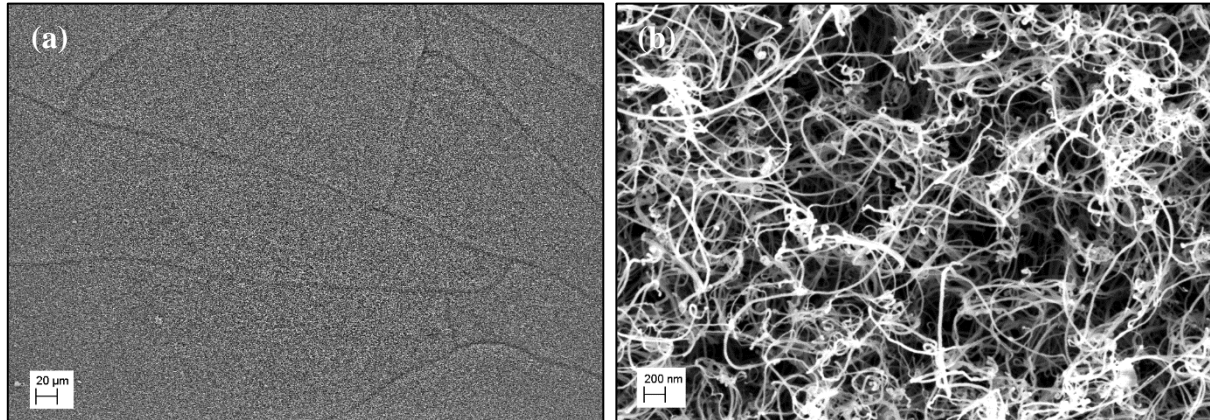


Abb. 59: FEREM-Aufnahmen einer ausgewählten Probe mit einer Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat Konzentration von 5,12 g/ 64 g Sol. (a) Übersichtsbild der Oberfläche nach dem CVD-Prozess, (b) Detailliertere Ansicht der mit CNTs belegten Oberfläche.

heraus und könnten für die Rissbildung verantwortlich sein. Durch Variation der Aufheizrate konnte dieser Effekt minimiert werden. Die sich anschließenden Untersuchungen wurden auf Permporosimetrie und Einzelgaspermeanzen beschränkt und finden sich im Kapitel 5.6.1.2.

5.5.3 Bindergestützte Präparation

Die bindergestützte Synthese beruht auf der Idee, eine Lösung von destillierten Wasser und Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat mit einem Binder (PVA) zu versehen und dadurch einen Viskositätsanstieg zu erzielen, wodurch das Eindringverhalten der Eisenpartikel in den Träger unterbunden wird. Bei Betrachtung der Eindringtiefen der Eisenpartikel über den

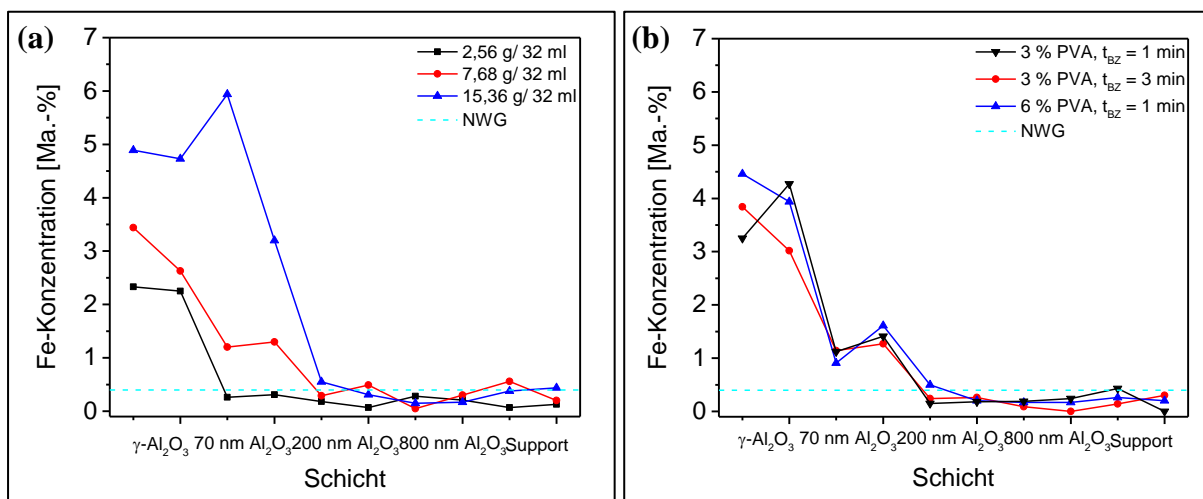


Abb. 60: EDX-Untersuchungen an Bruchflächen der beschichteten Proben. (a) 3 % PVA, $t_{BZ} = 1$ min mit verschiedenen Eisenkonzentrationen, (b) Definierte Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat Konzentration von 7,68 g/ 32 ml mit unterschiedlichen Beschichtungsparametern.

Trägerquerschnitt ist unter Verwendung einer 3 %igen PVA-Lösung mit 1 min Beschichtungszeit unter Variation der Eisenkonzentration eine starke Abhängigkeit erkennbar. Je mehr Eisensalz der Ausgangslösung beigemischt wird, desto tiefer dringt es in den Träger ein. Aus **Abb. 60a** geht hervor, dass bei einer Konzentration von 15,36 g/ 32 ml Eisenpartikel bis in die innere 0,2 μm Schicht nachweisbar sind.

Eine Erhöhung der Beschichtungszeit von 1 min auf 3 min hat nur eine geringe Änderung zur Folge. Der Konzentrationsverlauf über den Schichtaufbau zeigt selbiges Verhalten. Die Aufkonzentrierung an der innenliegenden $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht wird abgeschwächt.

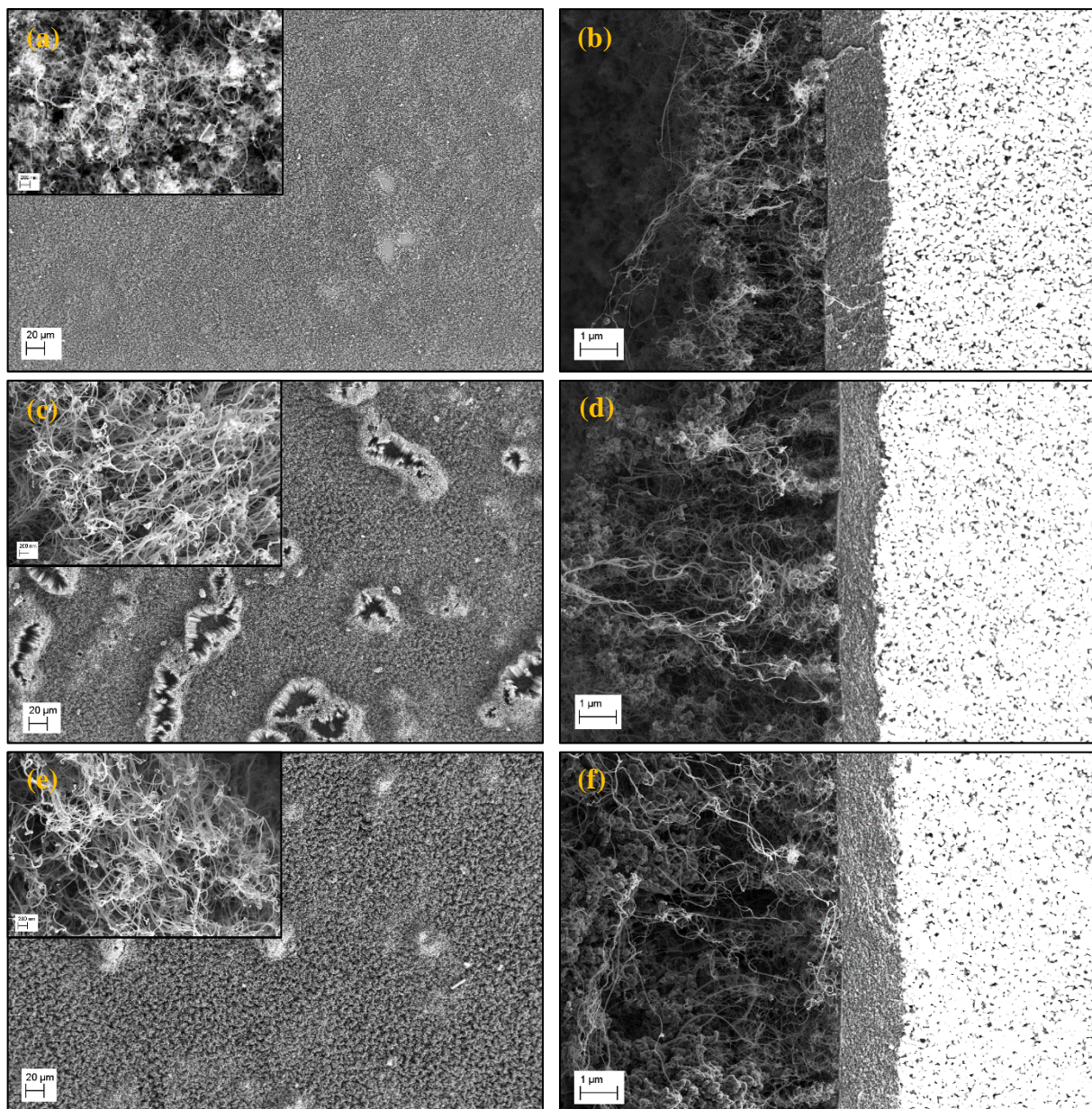


Abb. 61: FEREM-Aufnahmen von Oberfläche und Bruch der auf dem Träger ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht mit Fe-Katalysator) befindlichen Kohlenstoffprodukte nach dem CVD-Prozess in Abhängigkeit der Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat Konzentration und einer Haltezeit von 45 min. (a, b) 2,56 g/ 32 ml, (c, d) 7,68 g/ 32 ml und (e, f) 15,36 g/ 32 ml. Die Proben wurden mit einer 3 %igen PVA-Lösung mit einer Beschichtungszeit (t_{BZ}) von 1 min beschichtet.

Erstaunlicherweise konnte auch bei einer kurzen Beschichtungszeit Eisen im Support nachgewiesen werden. Um die Viskosität zu erhöhen wurde der PVA-Anteil verdoppelt. Der Konzentrationsverlauf ist mit dem einer 3 %igen PVA-Lösung vergleichbar. Eisen konnte bis hin zur 0,2 μm Schicht nachgewiesen werden. Bei weiter im Träger liegenden Schichten fällt der detektierte Eisengehalt unter die Nachweisgrenze. Der sich an die Beschichtung anschließende Schritt ist der CVD-Prozess bei einer Temperatur von 750 °C und einer Haltezeit von 15 min bzw. 45 min. Das Aufheizen der Proben bis zur Zieltemperatur erfolgte in dem Gemisch 20 % H_2 / 80 % N_2 . Bei Erreichen der Zieltemperatur wurde der Wasserstoffanteil auf 10 % verringert und 10 % Ethylen zugegeben. In **Abb. 61** sind FEREM-Aufnahmen der auf dem Träger abgeschiedenen Nanoröhren dargestellt. Anhand dieser Aufnahmen ist eine gleichmäßige Abscheidung von Nanoröhren auf der Trägeroberfläche zu beobachten. Vereinzelt finden sich gering bewachsene bzw. unbewachsene Stellen. Besonders in **Abb. 61c** sind ausgerichtete Röhrenstrukturen erkennbar. In den Bruchaufnahmen sind keine ersichtlichen Schäden der darunter liegenden $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht zu beobachten mit der Ausnahme der Probe CN0741. Im Bruchbild lassen sich kleine Risse durch die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht identifizieren. Obwohl sich die Durchmesser der Röhren nur marginal unterscheiden, existieren

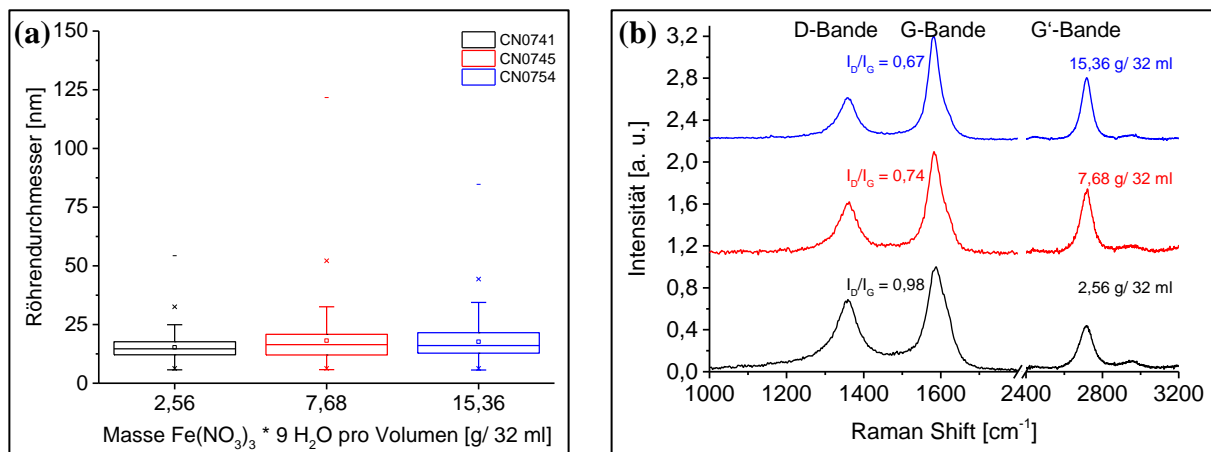


Abb. 62: (a) Boxplot der Röhrendurchmesser in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration. Mit steigender Katalysatorkonzentration betragen diese 15,3 nm, 18,1 nm und 17,6 nm. (b) Ramanspektren der Röhren in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration mit zugehörigem I_D/I_G -Verhältnis. Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 3,56; 5,09 und 0,97.

Unterschiede in den Ramanspektren, die auf strukturelle Unterschiede hindeuten (**Abb. 62b**). Die Spektren zeigen die charakteristischen Banden D-Bande, G-Bande und G'-Bande. Der RBM Bereich zeigt keine Banden, so dass auf die Darstellung verzichtet wurde. Das I_D/I_G -Verhältnis nimmt mit zunehmender Katalysatorkonzentration ab, wodurch die strukturelle Güte der Röhren steigt. Neben der Änderung von Katalysatorkonzentration und verschiedenen Prozessparametern, lassen sich die Beschichtungsparameter variieren. Eine Änderung der

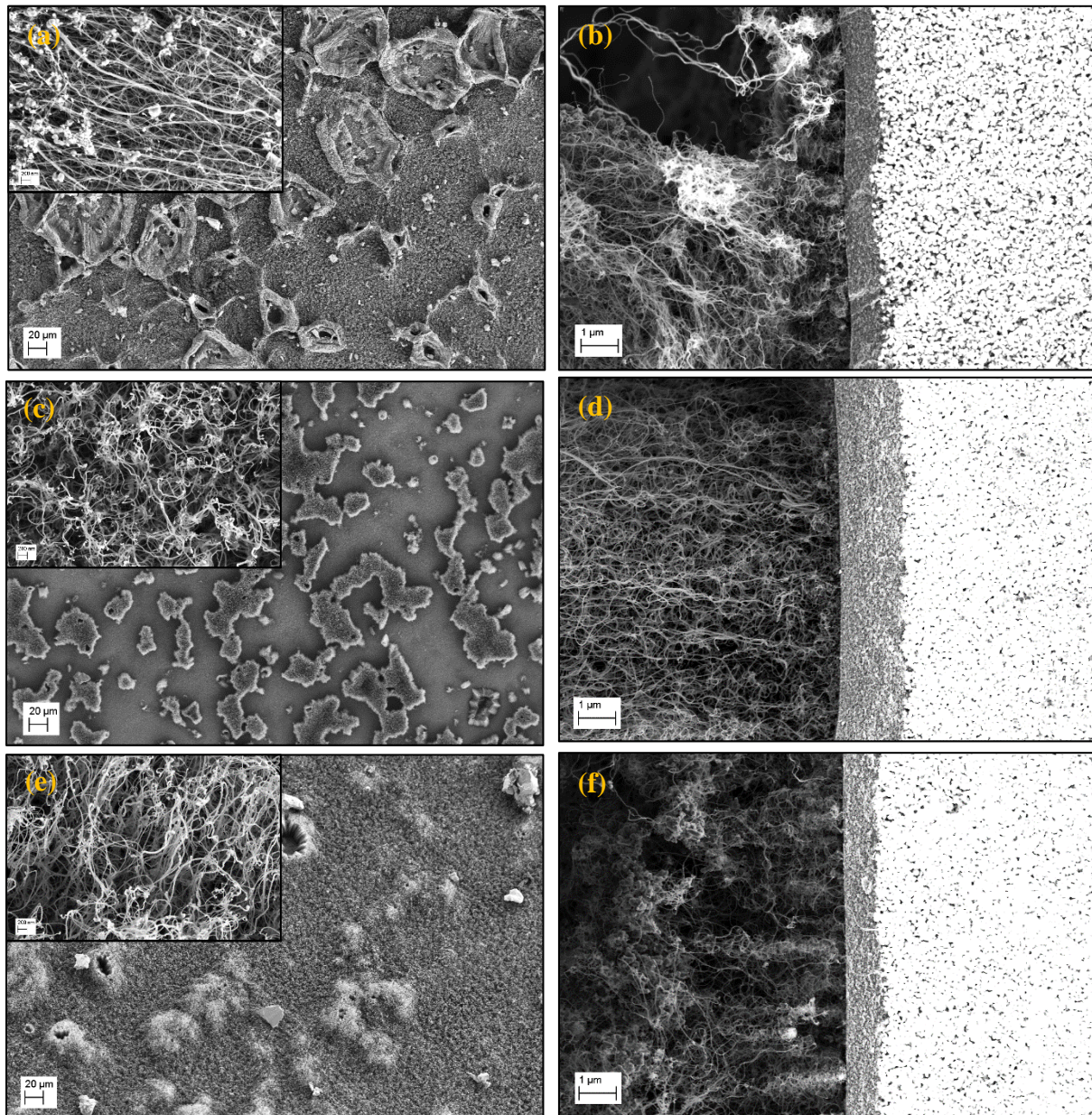


Abb. 63: FERM-Aufnahmen von Oberfläche und Bruch der sich auf dem Träger ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Fe-Katalysator) befindlichen Kohlenstoffprodukte nach dem CVD-Prozess in Abhängigkeit der Beschichtungsparameter und einer Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat Konzentration von 7,68 g/ 32 ml. (a, b) 3 %ige PVA-Lösung, $t_{\text{BZ}} = 1$ min, (c, d) 3 %ige PVA-Lösung, $t_{\text{BZ}} = 3$ min und (e, f) 6 %ige PVA-Lösung, $t_{\text{BZ}} = 1$ min. Die Haltezeit während der Wachstumsphase betrug **15 min**.

Beschichtungszeit und der Binderlösung lassen Unterschiede im Röhrenwachstum erwarten. Dazu wurden die Syntheseparameter des CVD-Prozesses konstant gehalten und eine Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat Konzentration von 7,68 g/ 32 ml gewählt. Ausgewählte Proben wurden anhand von FERM und Ramanspektroskopie analysiert. Die FERM-Aufnahmen (**Abb. 63**) zeigen teilweise erhebliche Unterschiede. Unter Verwendung einer 3 %igen PVA-Lösung und einer Beschichtungszeit von 1 min ließ sich keine vollständig mit Nanoröhren bedeckte Schicht herstellen. Die Schicht zeichnet sich durch statistisch über die Probenoberfläche verteilte Kraterstrukturen aus. Darüber hinaus deuten oberflächige Körner auf eine Degradation der

darunter liegenden $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht hin. Dies konnte jedoch in den Bruchaufnahmen nicht bestätigt werden.

Eine Erhöhung der Beschichtungszeit von 1 min auf 3 min hat eine Verstärkung des Inselwachstums zur Folge. Es existieren auf der Trägeroberfläche ausschließlich vereinzelte Gebiete, wo Nanoröhren lokalisiert sind (**Abb. 63c**). Die dazu korrespondierende Bruchaufnahme deutet auf eine Ausrichtung der Nanoröhren hin, ein Effekt, der bei der Synthese mit 1 min Beschichtungszeit nicht beobachtet werden konnte. Im Vergleich zu den mit 3 %iger PVA-Lösung synthetisierten Röhren lassen Schichten mit 6 %iger PVA-Lösung nur vereinzelt Kraterstrukturen erkennen (**Abb. 63e, f**). Allerdings scheint es Partikelagglomerate zu geben, die für die „Röhrenbüschel“ verantwortlich sind und für eine

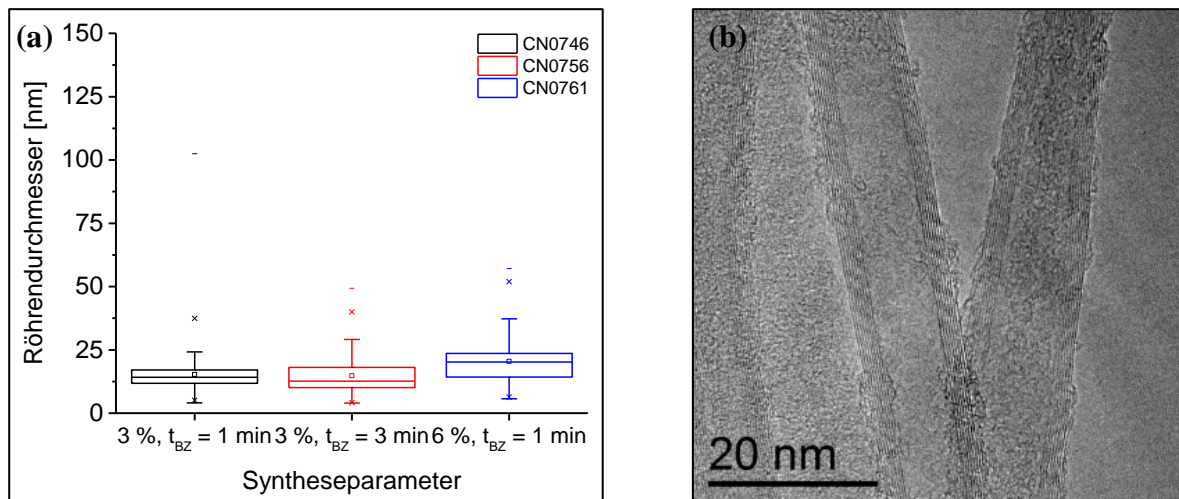


Abb. 64: (a) Boxplot der Durchmesser-Verteilung aus den in **Abb. 63** dargestellten Nanoröhren in Abhängigkeit der Katalysatorpräparation. (b) TEM-Aufnahme zur Darstellung der Mikrostruktur der erhaltenen Röhren am Beispiel von Probe CN0746.

lokale Ausrichtung dieser sorgen. Die mittleren Röhrendurchmesser unterscheiden sich bei unterschiedlichen Beschichtungszeiten nur sehr gering und betragen für 1 min 15,3 nm und 3 min 14,8 nm. Im Boxplot ist bei Probe CN0746 ein Ausreißer bei ca. 102 nm erkennbar, der maßgeblich für die Abweichung vom mittleren Röhrendurchmesser von 14,8 nm verantwortlich ist (**Abb. 64a**). Durch die Erhöhung des PVA-Anteils steigt der mittlere Röhrendurchmesser auf 20,4 nm an. Die Untersuchung mittels TEM zeigt deutlich, dass es sich bei den hergestellten Röhren um MWCNTs handelt (**Abb. 64b**).

Die Betrachtung der Ramanspektren lässt ähnliche Form und Gestalt erkennen (**Abb. 65**). Ebenso weisen die errechneten integralen I_D/I_G -Verhältnisse annähernd gleiche Werte auf. Obwohl die FEREM-Aufnahmen deutliche Unterschiede bei der Gestalt der Schicht zeigen, scheinen die MWCNTs anhand der gewonnenen ramanspektroskopischen Ergebnisse strukturell vergleichbare Eigenschaften zu besitzen.

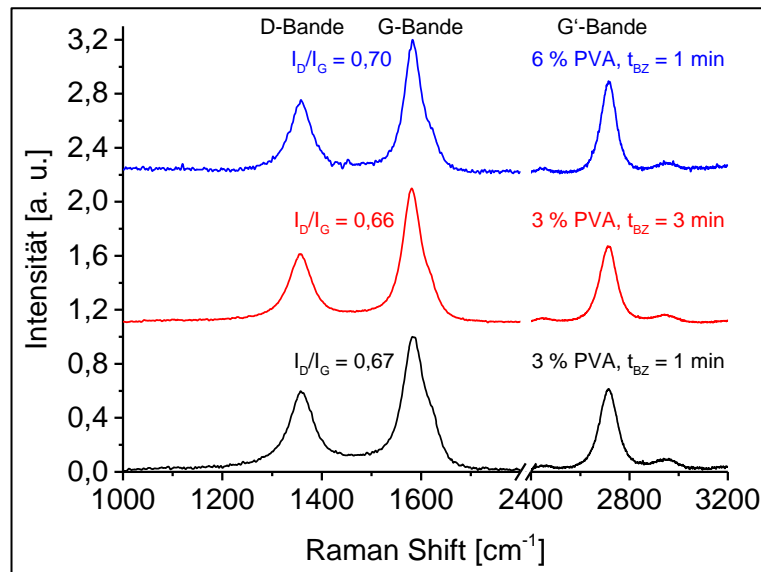


Abb. 65: Ramanspektren und zugehörige I_D/I_G -Verhältnisse der mit unterschiedlichen Beschichtungsparameter hergestellten MWCNTs. Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 1,95; 0,97 und 3,90.

Es deutet sich an, dass die Wahl der Beschichtungsparameter bei gleicher Eisenkonzentration keinen Einfluss auf die Röhrenstruktur besitzt. Weiterführend zeigt sich ein maßgeblicher Einfluss der Beschichtungsparameter auf die Güte der CNT-Schicht. Dies betrifft sowohl die Gestalt als auch die Ausrichtung der Röhren.

5.5.4 Floating-Catalyst-Methode

Die Floating-Catalyst-Methode stellt ein etabliertes Verfahren zur Herstellung von VACNTs dar. Bei diesem Verfahren wird ein katalysatorhaltiger Precursor direkt in das CVD-System injiziert. Einerseits wurde an einer Versuchsreihe die Katalysatorkonzentration (Ferrocen) variiert und andererseits wurde der Versuch unternommen die Röhren gezielt mit Stickstoff bzw. Bor zu dotieren.

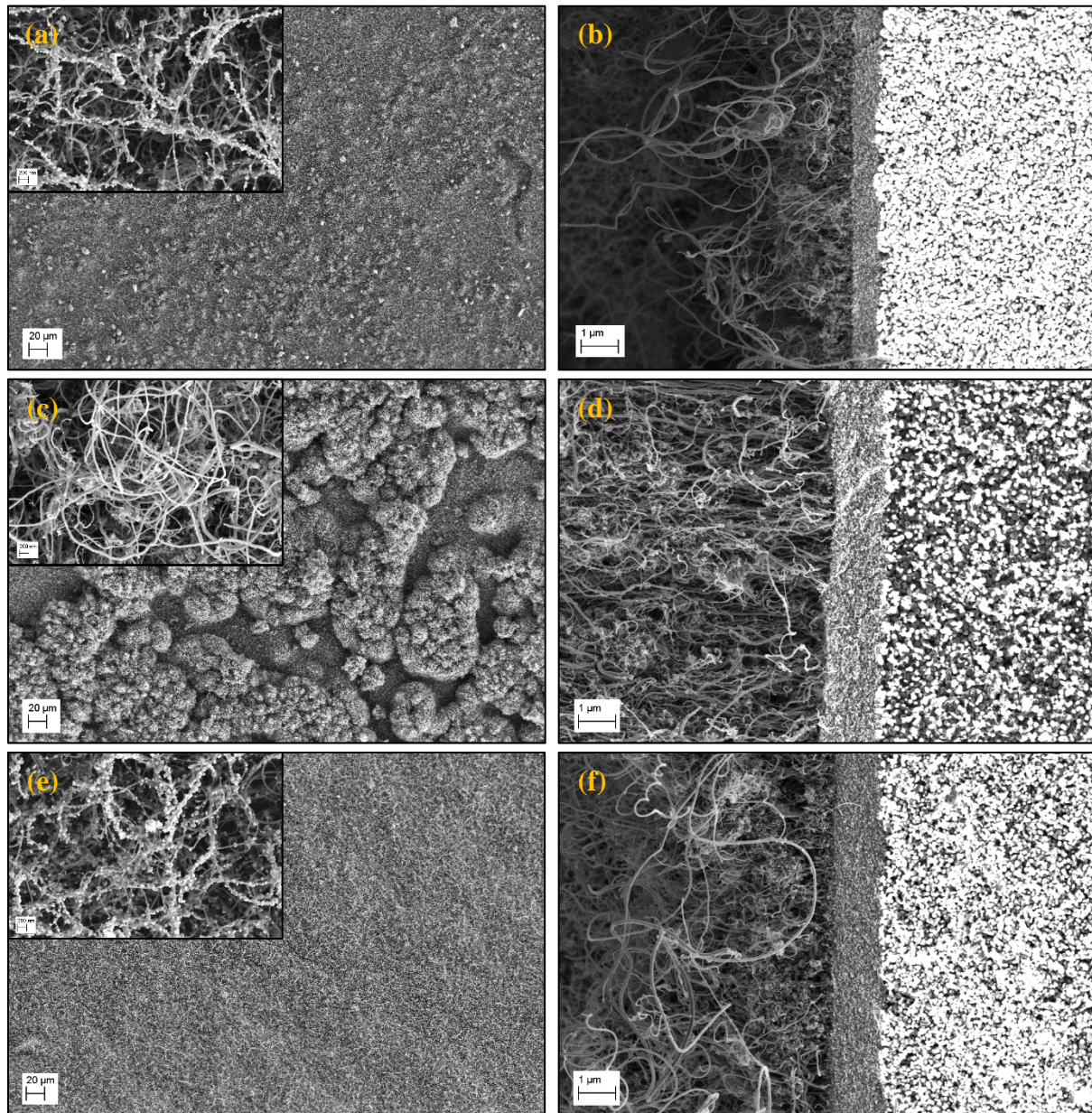


Abb. 66: FEREM-Aufnahmen hergestellter Nanoröhren unter Variation des Ferrocengehalts. (a, b) 1 % Ferrocen in Cyclohexan, (c, d) 2 % Ferrocen in Cyclohexan und (e, f) 3 % Ferrocen in Cyclohexan.

Bei allen verwendeten Katalysatorkonzentrationen deutet sich ein ausgerichtetes Wachstum der Nanoröhren an (**Abb. 66**). Insbesondere ist bei Röhren mit geringster und höchster Ferrocenkonzentration eine Belegung der äußeren Oberfläche mit Metallpartikel zu erkennen.

Bei Verwendung von 2 % Ferrocen in Cyclohexan ist eine oberflächige Struktur zu beobachten, die ein stellenweise starkes Wachstum an CNTs andeutet. Für die Untersuchung der strukturellen Eigenschaften der Röhren wurden die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM-1) und die Ramanspektroskopie angewandt. In **Abb. 67a** ist eine HRTEM-Aufnahme

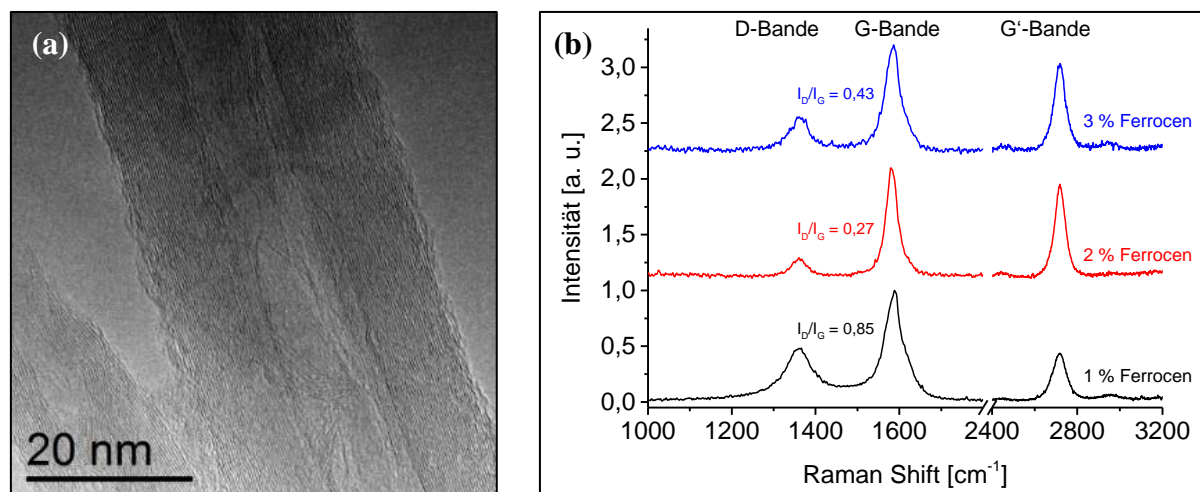


Abb. 67: (a) Repräsentative HRTEM-Aufnahme einer MWCNT die unter Verwendung von 1 % Ferrocen gelöst in Cyclohexan hergestellt wurde. (b) Ramanspektren der bei unterschiedlichen Ferrocenkonzentrationen hergestellten CNTs. Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 1,52; 2,97 und 8,2.

einer Röhre dargestellt, die mit 1 % Ferrocen gelöst in Cyclohexan hergestellt wurde. Die Röhre hat einen Durchmesser von ca. 33 nm. Die unregelmäßigen Strukturen an den Wandaußenseiten lassen auf amorphe Kohlenstoffspezies schließen. Im Inneren der Röhre sind Defekte erkennbar.

Die Ramanspektren (**Abb. 67b**) zeigen die charakteristischen Banden. Bei Verwendung von 1 % Ferrocen lässt sich eine breite D-Bande beobachten, die auf Störungen der Kristallsymmetrie hindeutet. Durch Verdopplung der Katalysatorkonzentration nimmt die integrale Intensität der D-Bande rapide ab. Eine weitere Erhöhung der Katalysatorkonzentration auf 3 % Ferrocen zieht einen Intensitätsanstieg der D-Bande nach sich. Anhand der Ramanspektren und der integralen Intensitätsverhältnisse deutet sich unter den gegebenen Prozessbedingungen eine optimale Katalysatorkonzentration von 2 % Ferrocen an.

Um die strukturellen Eigenschaften der Röhren zu beeinflussen, wurden diese einerseits mit Stickstoff und andererseits mit Bor dotiert. Eine Dotierung mit Stickstoff hat oftmals eine bambusartige Struktur der Röhren zur Folge [278]. Darüber hinaus generiert das Einbringen von Stickstoff in die CNT-Struktur freie Elektronenpaare, so dass die Röhren an hydrophilem Charakter gewinnen. Auf den in **Abb. 68** erkennbaren mit Stickstoff dotierten Röhren lassen sich zunächst keine morphologischen Unterschiede erkennen. Anders hingegen sehen die mit Bor dotierten Röhren in **Abb. 69** aus. Bereits ein Blick auf die mit Bor dotierten CNTs belegte

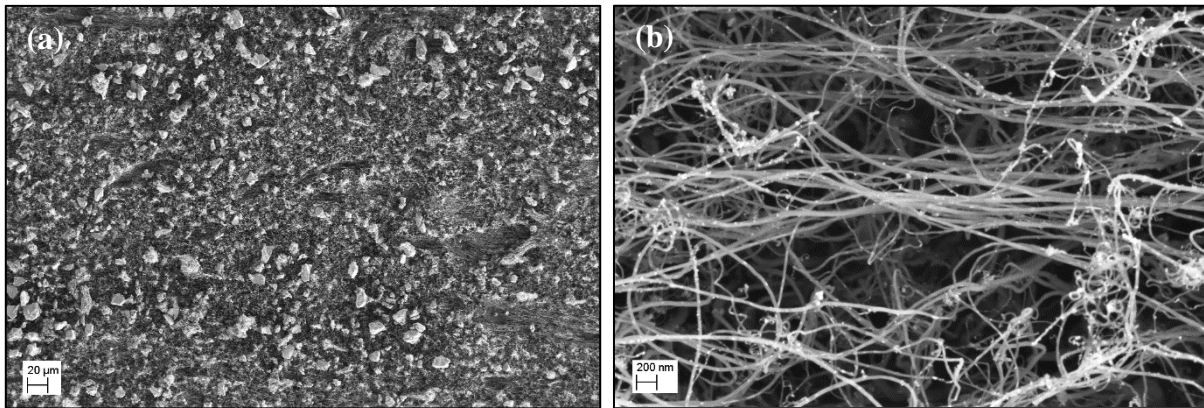


Abb. 68: FEREM-Aufnahmen der mit Stickstoff dotierten Röhren. (a) Mit CNTs belegte Trägeroberfläche und (b) CNTs in vergrößerter Ansicht.

Trägeroberfläche weist kraterähnliche Strukturen auf. Ursache dafür kann einerseits die sich an die Synthese anschließende HCl Behandlung sein oder andererseits die während der Synthese

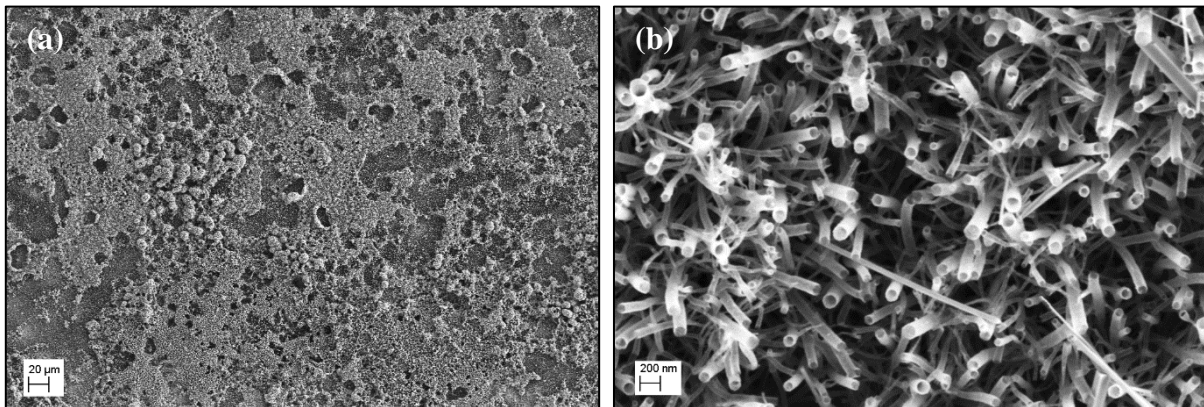


Abb. 69: FEREM-Aufnahmen der mit Bor dotierten Röhren. (a) Mit CNTs belegte Trägeroberfläche und (b) CNTs in vergrößerter Ansicht.

verwendete Borsäure. **Abb. 69b** zeigt Röhren mit entfernten Kappen. Zur genaueren Untersuchung der strukturellen Eigenschaften der Röhren wurden diese mittels Ramanspektroskopie untersucht. Die in **Abb. 70** dargestellten Ramanspektren weisen erhebliche Unterschiede auf. Die mit 1 % Ferrocen gelöst in Cyclohexan hergestellte Probe zeigt stark ausgeprägte Banden. Eine Dotierung mit Stickstoff verursacht ein Ansteigen der D-Bande und eine Abnahme der G'-Bande. Der Stickstoff wird in die CNT-Struktur eingebaut, so dass der sp^3 -Anteil in der Struktur steigt, woraus ein höheres I_D/I_G -Verhältnis resultiert. Das Ramanspektrum der mit Bor dotierten Röhren zeigt einen noch stärker ausgeprägten Effekt. Die Intensität der D-Bande ist vergleichbar mit der Intensität der G-Bande. Das verhältnismäßig hohe I_D/I_G -Verhältnis und die geringe Intensität der G'-Bande geben eine Indikation auf den Einbau der Boratome in die Gitterstruktur. Für einen qualitativen Nachweis sind weitere Untersuchungen erforderlich. TSIERKEZOS ET AL. [239] konnten anhand von XPS-Untersuchungen den Einbau von Bor in die Röhrenstruktur nachweisen.

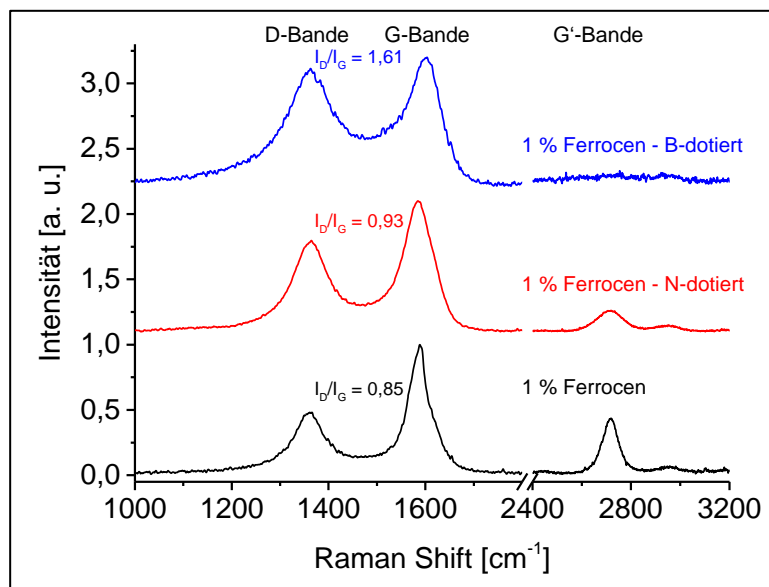


Abb. 70: Ramanspektren der mit Stickstoff und Bor dotierten Röhren im Vergleich zu undotierten Röhren. Alle CNTs wurden mit 1 % Ferrocen hergestellt. Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 1,52; 1,49 und 6,70.

5.6 Erprobung verschiedener Anwendungen

5.6.1 Untersuchung der Trenneigenschaften der KNF-Schichten

Neben der strukturellen Charakterisierung der erhaltenen Kohlenstoffprodukte wurden diese in Hinblick auf ihre Trenneigenschaften von Gasen erprobt und untersucht. Kohlenstoff-Nanofilamente zeichnen sich durch eine große spezifische Oberfläche aus, die einerseits eine Anwendung als Adsorbentien gestattet und andererseits bei ausreichend dichtem Wachstum selbst als Membran fungieren kann. Die Größe der Porenstrukturen ist dabei maßgeblich für den Trennerfolg einer solchen Membran verantwortlich, da unterschiedliche Moleküle unterschiedliche Durchmesser besitzen. In der Membrantechnik wird als Molekülgröße häufig der kinetische Moleküldurchmesser verwendet.

Tab. 24: Ausgewählte Gase und ihre dazu gehörigen kinetischen Moleküldurchmesser [279]

Gas	kinetischer Moleküldurchmesser [nm]
He	0,255
H ₂	0,289
CO ₂	0,330 - 0,394
N ₂	0,364 - 0,380
CH ₄	0,376
C ₃ H ₈	0,430 - 0,512
C ₃ H ₆	0,468
n-C ₄ H ₁₀	0,469
C ₄ H ₈	-
SF ₆	0,513

Für die Gaspermeation ist aber nicht nur die Molekülgröße entscheidend, sondern bspw. auch deren Polarität, Dipolmoment und molare Masse, woraus sich unterschiedliche Wechselwirkungen generieren, so dass die Herstellung einer Membran für eine maßgeschneiderte Stofftrennung ein sehr komplexes Thema darstellt.

5.6.1.1 Charakterisierung der mit Pd-katalysierten CNFs auf γ -Al₂O₃

In **Abb. 71a** sind Einzelgaspermeanzen verschiedener Gase mit unterschiedlichen kinetischen Moleküldurchmessern bei Raumtemperatur (RT) und bei 300 °C dargestellt. Die untersuchten Proben besitzen Unterschiede in der **Probenvorbehandlung** (vgl. **Tab. 11**).

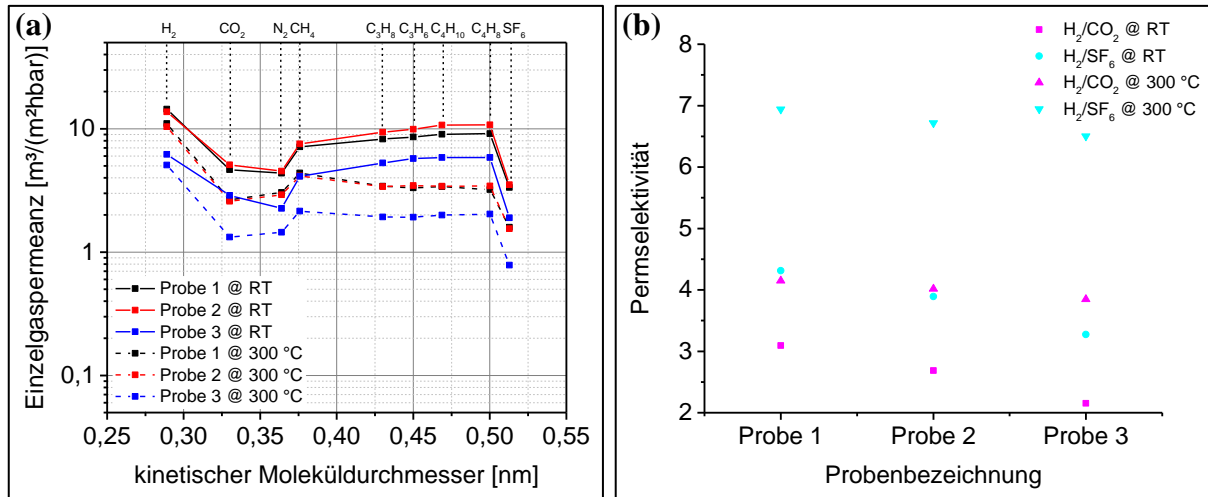


Abb. 71: (a) Darstellung von Einzelgaspermeanzen verschiedener Gase in Abhängigkeit von ihrem kinetischen Moleküldurchmesser. Die Messung der Gaspermeanzen erfolgte bei Raumtemperatur und bei einer Messtemperatur von 300 °C. Die Probenbezeichnungen sind denen aus Kapitel 5.2.2 analog. (b) Darstellung ausgewählter probenspezifischer Permeabilitäten bei RT und bei 300 °C.

Alle Kurven zeigen einen annähernd vergleichbaren Verlauf. Die H₂-Permeanz ist bei RT am höchsten, wobei es sich bei H₂ um das in dieser Messreihe untersuchte Molekül mit dem kleinsten Moleküldurchmesser handelt. Während die Permeanz von CO₂ und N₂ abnimmt, steigen die Permeanzen der Kohlenwasserstoffe an. Das größte untersuchte Molekül ist SF₆, welches im Größenbereich von Defekten liegt und somit als Indikator für Defektporen fungiert. Durch Erhöhung der Messtemperatur von RT auf 300 °C ist eine deutliche Abnahme der Permeanzen im Bereich der Kohlenwasserstoffe zu verzeichnen, was auf eine mögliche Adsorption dieser Gase auf der CNF-Oberfläche hindeutet.

Bemerkenswerterweise beschreiben Probe 1 und Probe 2 den gleichen Kurvenverlauf mit jedoch unterschiedlicher, sich auf dem Träger befindlichen, Masse an Aktivmaterial. Die abgeschiedene Masse an CNFs auf Probe 3 ist vergleichbar mit der von Probe 1, allerdings fällt die H₂-Permeanz von 14,4 $\text{m}^3/(\text{m}^2\text{hbar})$ auf 6,2 $\text{m}^3/(\text{m}^2\text{hbar})$.

Es lässt sich schlussfolgern, dass die thermische Vorbehandlung einen höheren Einfluss auf das Trennverhalten besitzt, als die sich auf dem Träger befindliche Masse an Aktivmaterial. Darüber hinaus besitzt die Atmosphärenzusammensetzung während der Aufheizphase auf die Trenneigenschaften keine Auswirkungen.

Die Permselektivitäten⁶ von H_2/CO_2 bzw. H_2/SF_6 liegen in den Bereichen von 2 - 3 bzw. 3,5 - 4,5 für RT und steigen auf ca. 4 bzw. 7 bei 300 °C.

Eine Variation der **Synthesetemperatur** hat nicht nur strukturelle Änderungen der KNFs zur Folge, sondern nimmt einerseits Einfluss auf die Porenunterstruktur des Trägers und andererseits auf die sich darauf befindliche Kohlenstoffmasse.

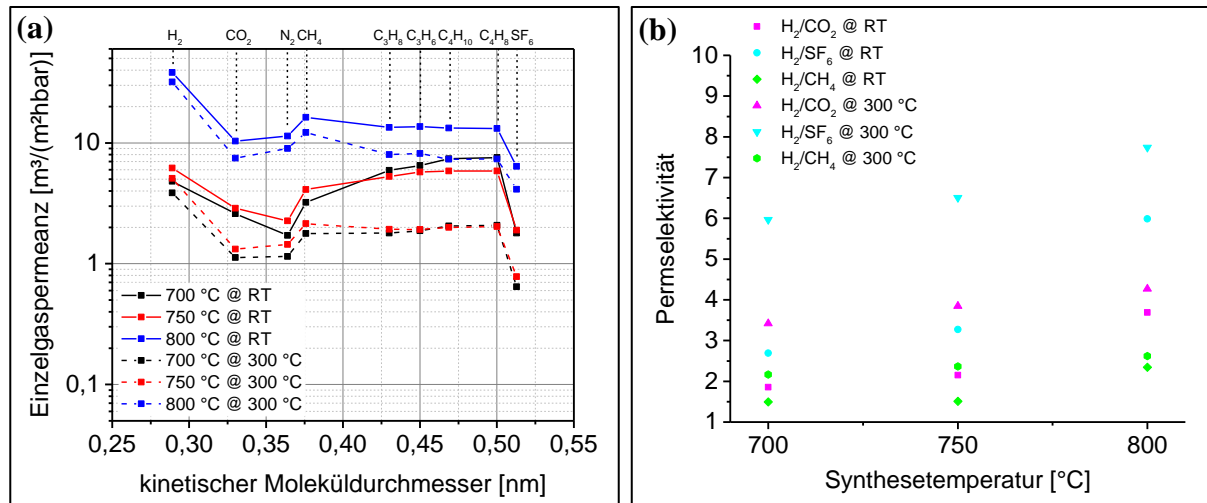


Abb. 72: (a) Darstellung von Einzelgaspermeanzen verschiedener Gase in Abhängigkeit von ihrem kinetischen Moleküldurchmesser. Die Messung der Gaspermeanzen erfolgte bei Raumtemperatur und bei einer Messtemperatur von 300 °C an von der Synthesetemperatur abhängigen KNFs. (b) Darstellung ausgewählter idealer Permselektivitäten bei RT und bei 300 °C in Abhängigkeit der Synthesetemperatur.

Der Kurvenverlauf der bei 700 °C bzw. 750 °C hergestellten Proben, gemessen bei RT, spiegelt vergleichbare Werte wider. Mit Erhöhung der Messtemperatur auf 300 °C nehmen die Gaspermeanzen ab, was auf Adsorptionsphänomene hindeutet. Eine Erhöhung der Synthesetemperatur auf 800 °C hat nicht nur eine geringere Ausbeute an KNFs auf der Trägeroberfläche zur Folge, sondern auch eine Erhöhung aller Gaspermeanzen. Die H_2 -Permeanz steigt von ca. $5 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{hbar})$ bzw. $6 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{hbar})$ auf etwa $13 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{hbar})$ an. Ebenso ist der adsorptionssensitive Anteil der Kohlenwasserstoffe vergleichsweise gering ausgeprägt. Eine Einzelgasmessung an der bei 850 °C hergestellten Probe war nicht möglich, da die N_2 -Permeanz zu hohe Werte annahm. Aus **Abb. 72b** geht hervor, dass die Permselektivitäten für H_2/CO_2 , H_2/CH_4 und H_2/SF_6 mit zunehmender Messtemperatur steigen. Bei der 800 °C hergestellten Probe ist eine Permeanzzunahme zu beobachten. Da die abgeschiedene Masse an Kohlenstoff dieser Probe mit der bei 700 °C hergestellten Probe vergleichbar ist, hat die aktive Masse auf das Trennverhalten der Membran keinen signifikanten Einfluss. Eine Analyse der Porengrößenverteilung ist in **Abb. 73** dargestellt.

⁶ Bei der Verwendung des Begriffs „Permselektivität“ wird stets von der idealen Permselektivität ausgegangen.

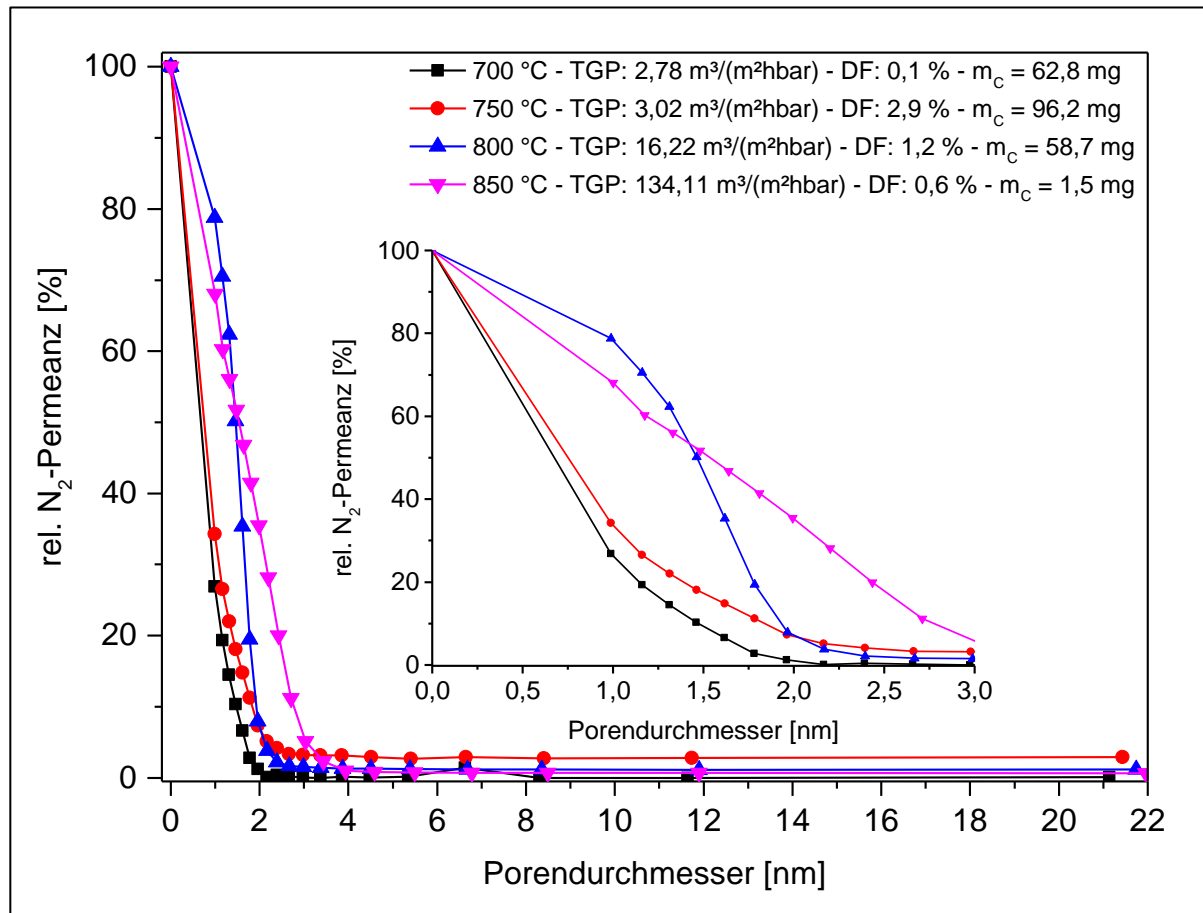


Abb. 73: Beschreibung der aus Permporosimetrieuntersuchungen resultierenden Daten. Darstellung der rel. N_2 -Permeanz in Abhängigkeit vom Porendurchmesser an Proben hergestellt bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen. TGP bezeichnet die Trockengaspermeanz (N_2), DF den Defektfluss und m_C die sich auf dem Träger befindliche Masse an Kohlenstoff. PP wurde mit Cyclohexan und Stickstoff gemessen.

Im Allgemeinen liegt bei allen Proben eine vergleichsweise enge Porengrößenverteilung vor. Je geringer die Synthesetemperatur, desto kleiner sind der mittlere Porendurchmesser und die Trockengaspermeanz. Der Defektfluss wird maximal mit maximaler Kohlenstoffausbeute. Bei der Synthesetemperatur von 750 °C stellt sich ein DF von ca. 2,9 % ein, wobei die Masse an Kohlenstoff etwa 96 mg beträgt. Da sich die für das Wachstum von KNFs erforderlichen Metallpartikel nicht ausschließlich auf der Oberfläche der aktiven Schicht lokalisieren (vgl. Kapitel 5.4.1), können in Folge des Wachstums Spannungen in die Schicht eingebracht werden. Das bedeutet, dass einerseits größere Defekte entstehen können und andererseits, dass die bereits vorliegende Porenstruktur aufgeweitet wird. Es liegen somit zwei unterschiedliche, sich überlagernde Effekte vor. Die Temperatur, die der Träger vor oder während der Synthese erfährt, beeinflusst maßgeblich die Porengröße. Um dies zu verdeutlichen, sind in **Abb. 74** exemplarisch Permporosimetrieuntersuchungen eines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers im Ausgangszustand und nach einer thermischen Nachbehandlung von 700 °C dargestellt.

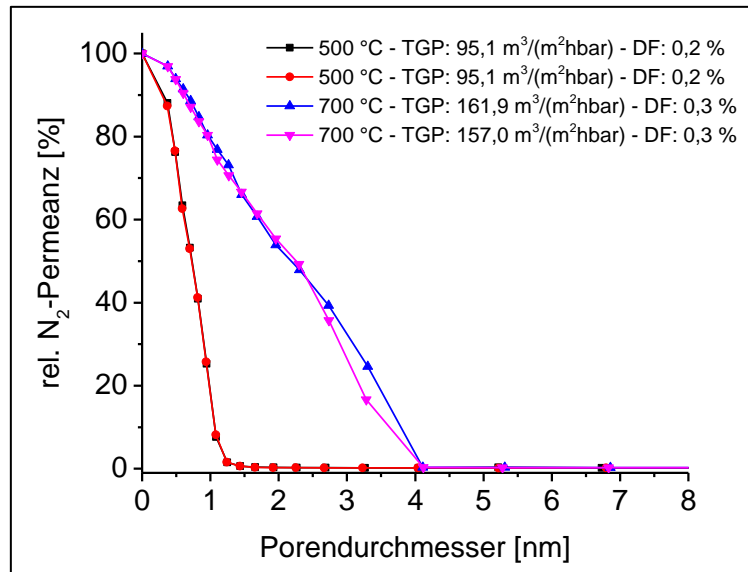


Abb. 74: Permporosimetrie eines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers nach der Herstellung bei 500 °C und im Vergleich bei 700 °C nachgesintert – Doppelbestimmung. PP wurde mit Cyclohexan und Stickstoff gemessen.

Es ist klar zu erkennen, dass sich die Porengrößenverteilung nach rechts in Richtung größeren Porendurchmesser verschiebt und dadurch die Trockengaspermeanz erheblich von ca. $95 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{hbar})$ auf durchschnittlich $159 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{hbar})$ steigt. Eine weitere Temperaturerhöhung würde sowohl einen Anstieg der TGP als auch eine Rechtsverschiebung der Porengrößenverteilung nach sich ziehen. Um die These zu überprüfen, dass die sich auf dem Träger befindliche Masse an Kohlenstoff keinen Einfluss auf den Trennerfolg einer Membran besitzt, wurde die **Katalysatorkonzentration** variiert, um so die Ausbeute an KNFs auf dem Träger definiert zu beeinflussen. Der Kurvenverlauf in **Abb. 75a** ist für alle vier untersuchten Katalysatorkonzentrationen gleich mit dem Unterschied, dass sich verschiedene Permeanzen einstellen. Je geringer die Katalysatorkonzentration auf der Probe ist, desto geringer ist die Masse an Kohlenstoff und umso höher ist die Gaspermeanz. Die Probe mit der niedrigsten Pd-Konzentration von $2,25 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ weist die höchste H_2 -Permeanz, aber auch die höchste SF_6 -Permeanz bei RT auf. Diese betragen entsprechend etwa $40 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{hbar})$ und ca. $7 - 8 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{hbar})$. Durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration sinken die Permeanzen für Wasserstoff auf $3 - 6 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{hbar})$ und für SF_6 auf $0,2 - 2,0 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{hbar})$. Bemerkenswert ist die vergleichbare Gaspermeanz für Wasserstoff und größere Kohlenwasserstoffe, was auf einen hohen adsorptionsselektiven Transport hindeutet. Die Erhöhung der Messtemperatur auf 300 °C führt zur Abnahme der Permeanzen bei gleichzeitiger Zunahme der Permselektivitäten. Die in **Abb. 75b** dargestellten Permselektivitäten folgen dem Trend, dass bei geringer Katalysatorkonzentration die Permselektivität steigt. Eine Untersuchung der Membranen

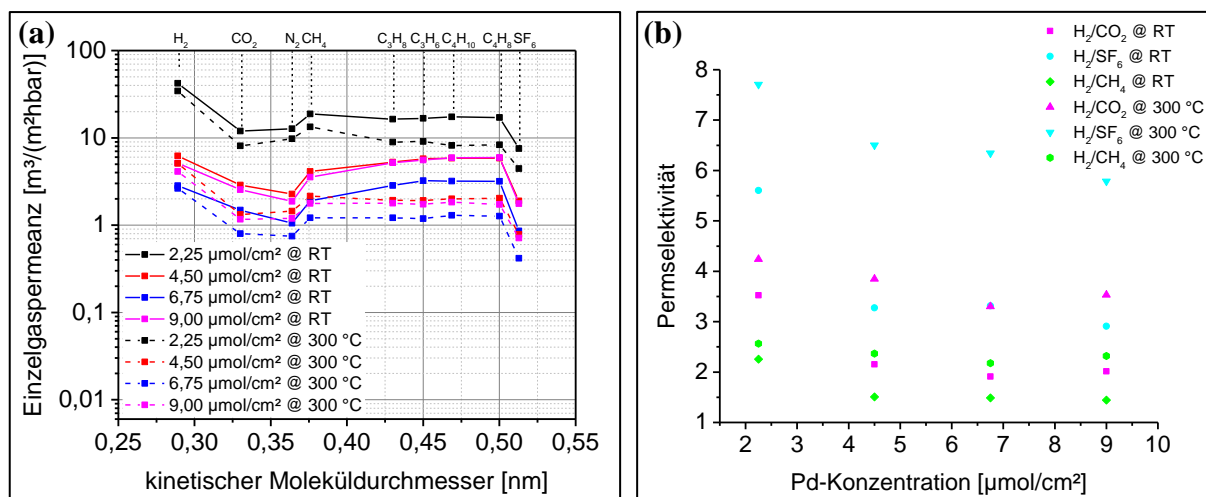


Abb. 75: (a) Darstellung von Einzelgaspermeanzen verschiedener Gase in Abhängigkeit von ihrem kinetischen Moleküldurchmesser. Die Messung der Gaspermeanzen erfolgte bei Raumtemperatur und bei einer Messtemperatur von 300 °C an unterschiedlich stark mit KNFs bewachsenen Trägern. (b) Darstellung ausgewählter Permeabilitäten bei RT und bei 300 °C in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration.

mittels Permporosimetrie war nur bedingt möglich, da die Permeanzen zu niedrig waren, insbesondere bei CNFs mit hoher Katalysatorkonzentration.

5.6.1.2 Charakterisierung der mit Fe-katalysierten CNTs auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Wie bereits im experimentellen Teil erwähnt, wurden Eisen katalysierte CNTs anhand unterschiedlicher Präparationsmethoden hergestellt, charakterisiert und hinsichtlich ihrer gastrennenden Eigenschaften untersucht.

Sol-Gel Beschichtung

Wie im Kapitel 5.5.2 erwähnt, führt eine Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat Zugabe zu einem Viskositätsanstieg des Sols und damit zu einer höheren Schichtdicke. In Folge des CVD-Prozesses wird ein CNT-Wachstum generiert, was zu Spannungen innerhalb der katalysatorhaltigen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht führen kann. Die im experimentellen Teil beschriebene Konzentrationsreihe wurde anhand von Permporosimetrie untersucht und deren Ergebnisse zusammenfassend in **Abb. 76** beschrieben. Grundlegend zeigt sich eine Massenzunahme an Kohlenstoff mit steigender Katalysatorkonzentration. Die absolute Stickstoffpermeanz nimmt mit steigender Katalysatorkonzentration von 47 $\text{m}^3/(\text{m}^2\text{hbar})$ auf ca. 30 $\text{m}^3/(\text{m}^2\text{hbar})$ ab. Auffällig ist jedoch, dass parallel dazu ein Ansteigen des Defektflusses zu beobachten ist. Dieser nimmt erheblich von 0,5 % auf 34,2 % zu, was größeren Defekten geschuldet ist. Da sich jedoch die Stickstoffpermeanz bei allen drei Proben im gleichen Größenordnungsbereich befindet, sind vermutlich für den Defektfluss einige wenige größere Defekte verantwortlich.

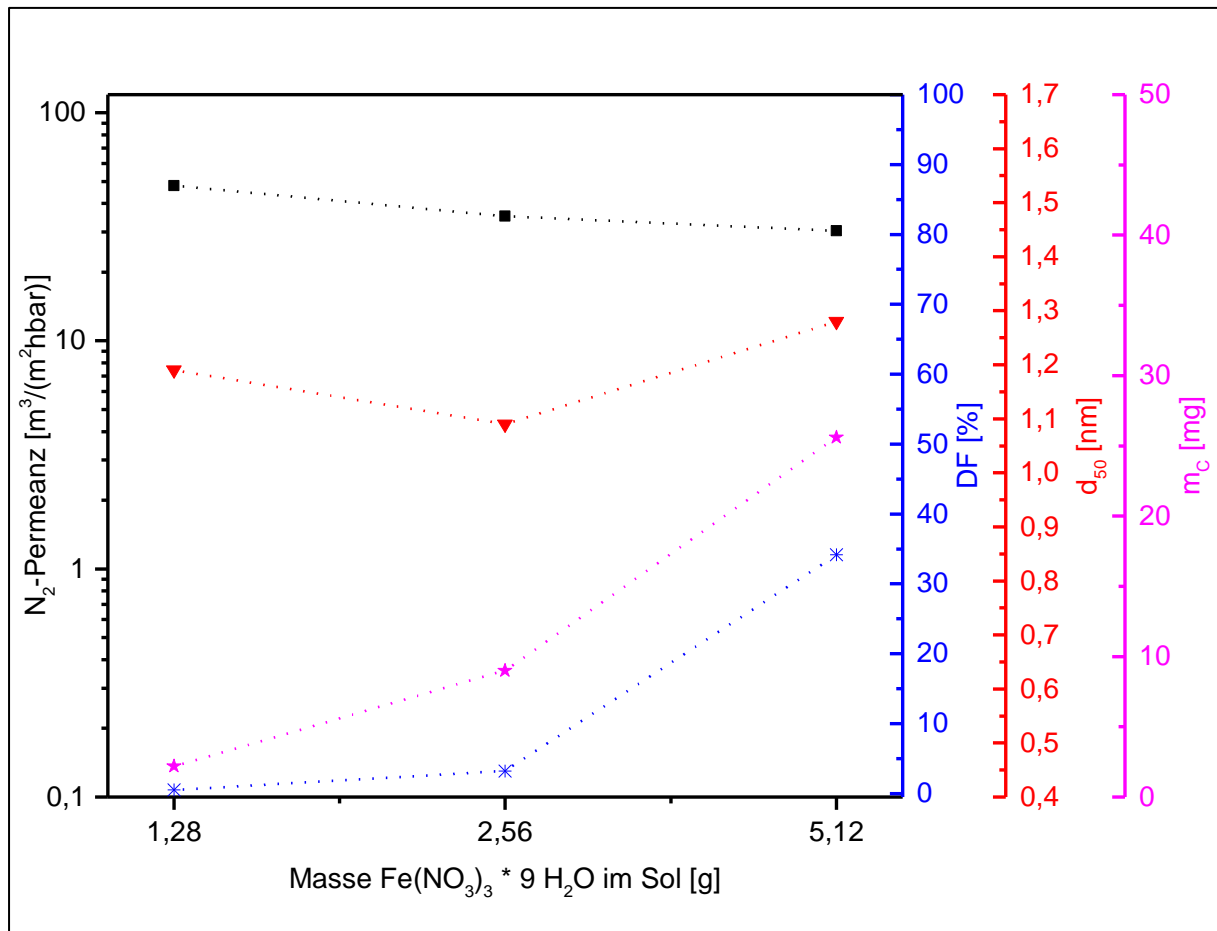


Abb. 76: Zusammenfassende Darstellung der aus Permporosimetrieuntersuchungen erhaltenen Daten und der abgeschiedenen Masse an Kohlenstoff. Die Membranen wurden mit folgenden Parametern hergestellt: $T = 750^\circ\text{C}$, $t = 5 \text{ min}$, $V = 100 \text{ ml}_n/\text{min}$ (10 % C_2H_4 , 10 % H_2 , 80 % N_2). PP wurde mit Cyclohexan und Stickstoff gemessen.

Ein weiteres Indiz dafür ist der mittlere Porengrößendurchmesser. Dieser schwankt im Bereich von etwa 1,1 - 1,3 nm. Auf Einzelgasmessungen wurde bei diesen Proben verzichtet, da bereits die hohen Werte der Stickstoffpermeanzen auf zu hohe Permeanzwerte der übrigen Gase schlussfolgern ließen.

Bindergestützte Präparation

Im Rahmen der bindergestützten Präparationsroute wurden verschiedene Beschichtungsparameter mit unterschiedlichen Eisenkonzentrationen variiert. Dazu zählen insbesondere die Beschichtungszeit und der Anteil an PVA in der Binderlösung (vgl. Kapitel 3.3.2).

Zuerst wurden die Einflüsse der katalysatorhaltigen Binderschicht und die sich daraus gebildeten CNTs auf die Permeanz und Porengrößenverteilung untersucht.

In **Abb. 77** sind die Daten aus den Permporosimetrieuntersuchungen unter Verwendung einer 3 %igen PVA-Lösung und einer Beschichtungszeit von 1 min nach den einzelnen Synthesestufen beschrieben. Die γ -Al₂O₃-Träger zeigen eine homogene und damit

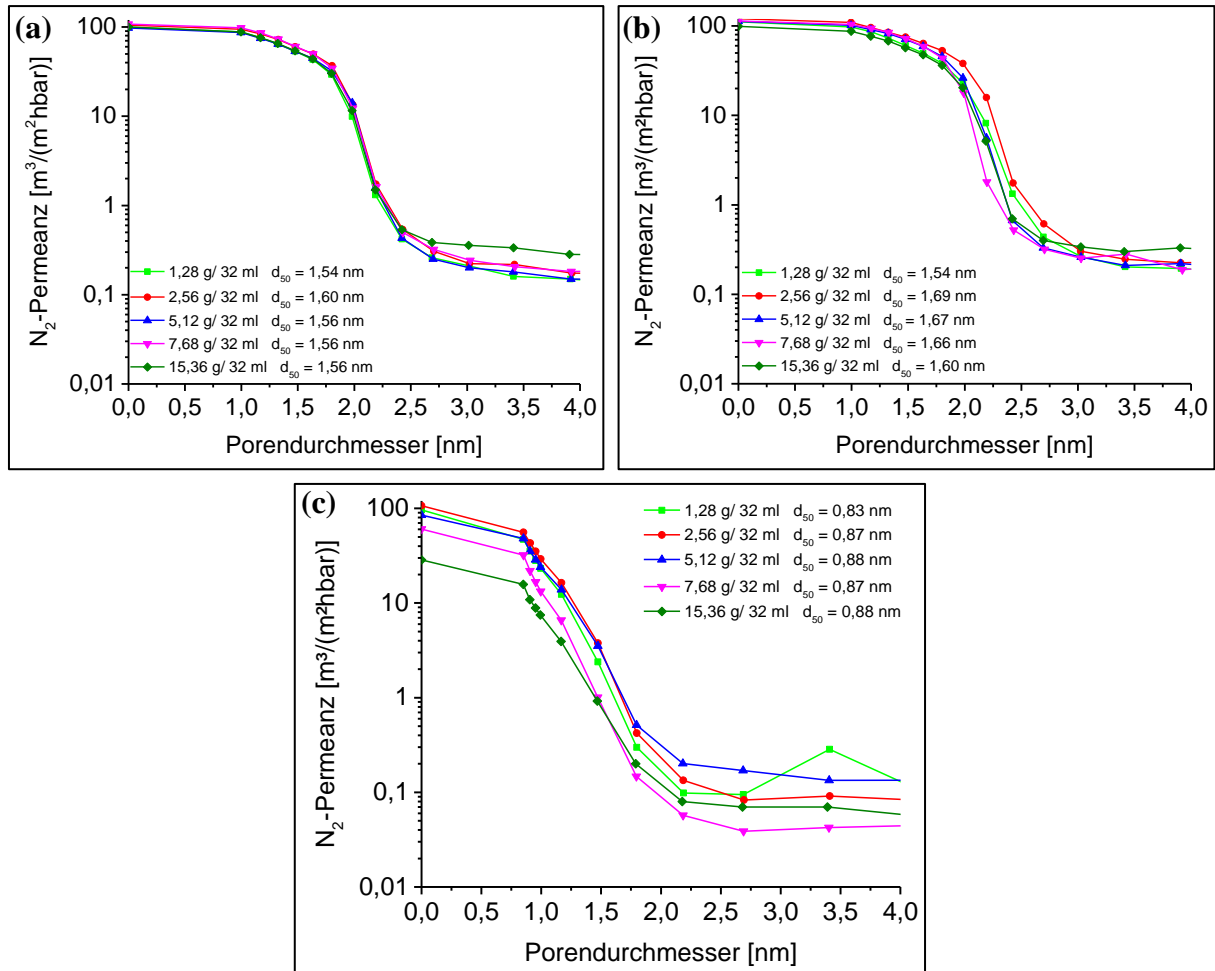


Abb. 77: Permporosimetrieuntersuchungen der (a) verwendeten γ -Al₂O₃-Träger im Ausgangszustand, (b) nach Aufbringen der Katalysatorschicht mit unterschiedlichen Eisengehalten unter Verwendung einer 3 %igen PVA-Lösung und einer Beschichtungszeit von 1 min und (c) nach dem bei 750 °C für 15 min stattfindenden CVD-Prozess abgeschiedenen CNTs. PP wurde mit Cyclohexan und Stickstoff gemessen.

vergleichbare Porengrößenverteilung. Die mittleren Porendurchmesser schwanken um 1,5 nm. Die Trockengaspermeanzen (N₂) liegen im Bereich von etwa 99 m³/(m²hbar) bis 107 m³/(m²hbar). Nach Aufbringen der eisennitrathaltigen PVA-Lösung wurden die Träger an Luft getrocknet, bei 500 °C kalziniert und erneut vermessen.

Die Stickstoffpermeanz zeigt in etwa gleiche Werte wie der Träger im Ausgangszustand. Ebenso weisen die mittleren Porengrößendurchmesser keine signifikanten Änderungen auf. Anschließend wurden die Träger dem CVD-Prozess bei 750 °C für eine 15 minütige Haltezeit unter Verwendung von 10 % C₂H₄ ohne vorheriger Reduzierphase unterzogen. Die Aufheizraten betrugen entsprechend 5 K/min und 4 K/min. Die sich anschließende Vermessung

mittels Permporosimetrie zeigte, dass die Trockengaspermeanz mit steigender Katalysatorkonzentration und mit zunehmender Kohlenstoffausbeute abnimmt. Hinsichtlich des Porendurchmessers stößt das Messverfahren mit der verwendeten Peripherie an die messtechnischen Grenzen. Um den unteren Nanometerbereich der Porendimension weiter auflösen zu können, müssen einerseits die Intervalle der Befeuchtungsschritte angepasst, respektive verkleinert werden und andererseits werden genauere Druckregel- und Gasdosiersysteme benötigt. Demnach lässt sich schlussfolgern, dass sich der mittlere Porendurchmesser zwar reduziert, jedoch eine quantitative Aussage nicht möglich ist. Für die Untersuchungen des Trennverhaltens wurden Membranen unter gleichen Beschichtungsbedingungen hergestellt, die allerdings eine 45 minütige Haltezeit während des CVD-Prozesses erfuhren und mit noch niedrigeren Heizraten von 2,5 K/min und 2,0 K/min auf Zieltemperatur gebracht worden sind. In **Abb. 78** sind die aus den Permporosimetrieuntersuchungen gewonnenen Daten zusammengefasst und wurden durch die abgeschiedene Masse an Kohlenstoff ergänzt. Erwartungsgemäß nimmt die abgeschiedene

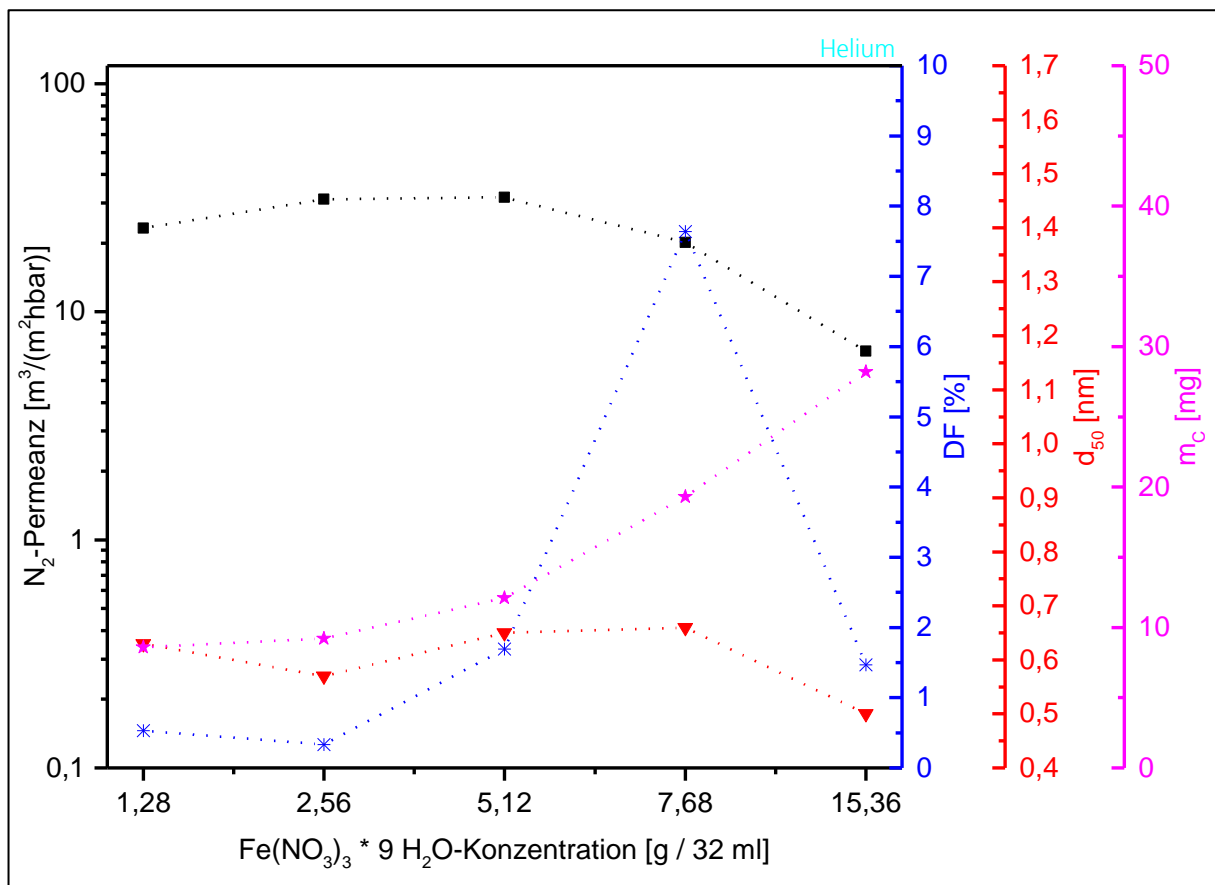


Abb. 78: Zusammenfassende Darstellung der aus Permporosimetrieuntersuchungen erhaltenen Daten und der abgeschiedenen Masse an Kohlenstoff. Die Membranen wurden mit folgenden Parametern hergestellt: 3 %ige PVA-Lösung, $t_{BZ} = 1$ min, $T = 750$ °C, $t = 45$ min, $V = 100 \text{ ml}_n/\text{min}$ (10 % C₂H₄, 10 % H₂, 80 % N₂). PP wurde mit Cyclohexan und Stickstoff gemessen bis auf die Probe mit der Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat Konzentration von 15,36 g/32 ml. Diese Probe wurde mit Helium und Cyclohexan vermessen.

Masse an Kohlenstoff mit steigender Katalysatorkonzentration zu, während die Trockengaspermeanz abnimmt. Der Defektfluss wächst zwar mit steigender Katalysatorkonzentration, allerdings folgt er keinem streng linearen Trend. Der Defektfluss ist für 7,68 g/ 32 ml mit ca. 7,6 % am höchsten. Die Probe mit der höchsten Konzentration von 15,36 g/ 32 ml war unter Verwendung von Stickstoff nicht messbar. Aus diesem Grund wurde Helium als Trägergas verwendet. Im Vergleich zu den anderen Proben besitzt diese Probe den geringsten Defektfluss und die niedrigste Trockengaspermeanz.

Die Proben mit den Konzentrationen von 2,56 g/ 32 ml und 5,12 g/ 32 ml weisen die höchsten Trockengaspermeanzen auf (**Abb. 78**). Dieser Fluss überstieg einen Schwellwert von

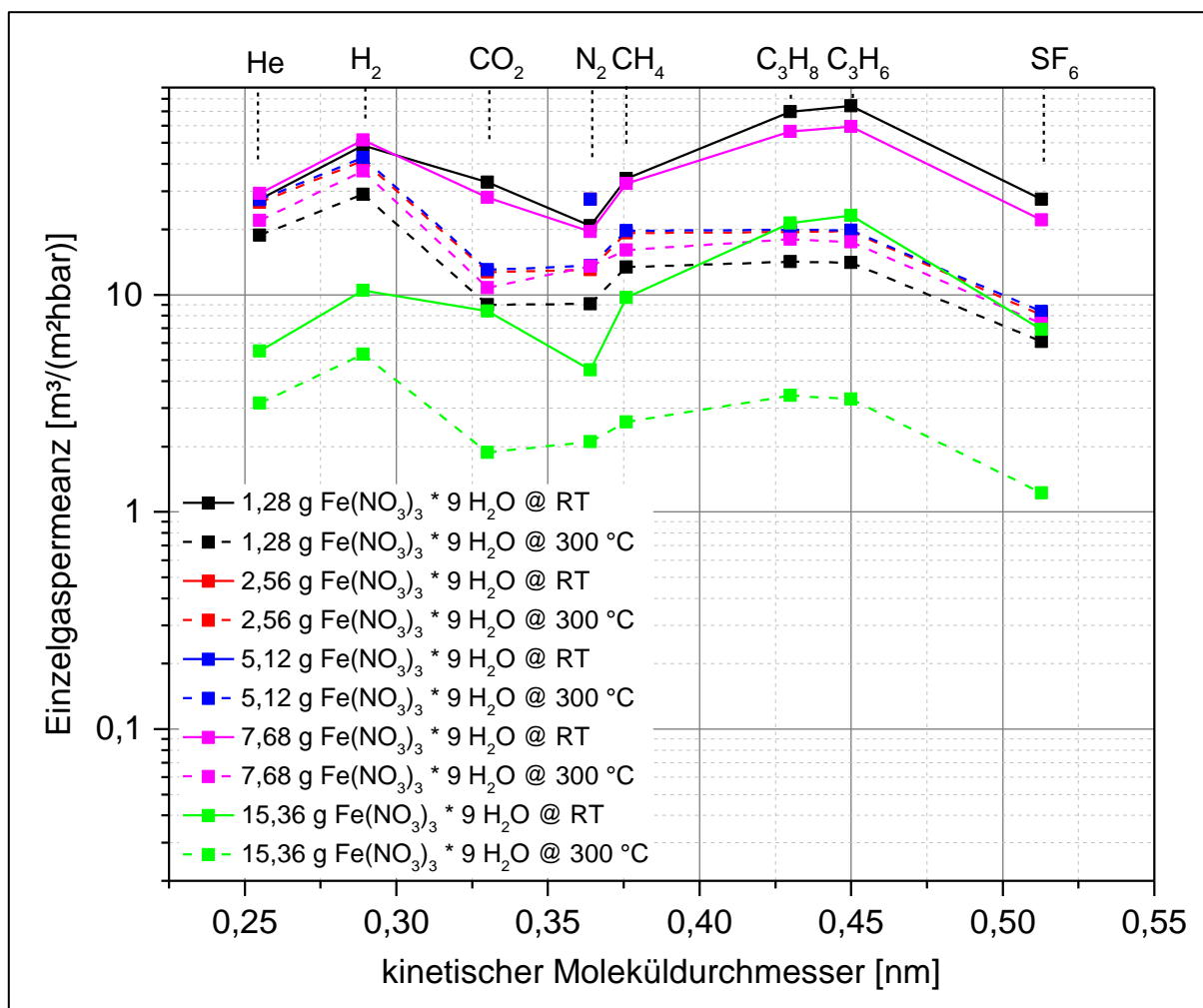


Abb. 79: Darstellung von Einzelpermeanzen verschiedener Gase in Abhängigkeit von ihrem kinetischen Moleküldurchmesser. Die Messung der Gaspermeanzen erfolgte bei Raumtemperatur und bei einer Messtemperatur von 300 °C in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration.

30 m³/(m²hbar), weshalb ein Vermessen weiterer Gase abgebrochen wurde. Die anderen Proben wurden weiterführend auf ihr Trennverhalten hin untersucht und die Ergebnisse in **Abb. 79** dargestellt. Die Kurvenverläufe bei den bei RT getätigten Messungen sind bzgl. ihres Verlaufs vergleichbar. Ähnlich wie bei den Pd-katalysierten Proben deutet sich bei den Fe-

katalysierten Proben ein adsorptionsselektives Verhalten für die untersuchten Kohlenwasserstoffe an. Erstaunlicherweise ist die Permeanz dieser Kohlenwasserstoffe bei Raumtemperatur höher als die von Wasserstoff. Durch Erhöhung der Messtemperatur ist eine Abnahme der Permeanz und des adsorptionsselektiven Verhaltens der Kohlenwasserstoffe zu verzeichnen.

Bei Betrachtung der Permeanzen fällt auf, dass bei den Proben (1,28 g/ 32 ml und 15,36 g/ 32 ml) die He-Permeanz im Vergleich zur SF₆-Permeanz niedriger ist, wodurch die Membranen als unselektiv zu bewerten sind. Das bedeutet, dass wenige größere Defekte vorliegen, da der Defektfluss um 1 % schwankt.

Floating-Catalyst-Methode

Dieses Herstellungsverfahren erlaubt die Synthese zur Substratoberfläche ausgerichteter CNT-Strukturen, die in Hinblick auf ihr Trennverhalten für ausgewählte Gase untersucht wurden. In **Abb. 80a** sind Permeanzen verschiedener Gase an drei Membranen mit unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen bei RT und bei 300 °C dargestellt. Beim Vergleich der drei bei RT

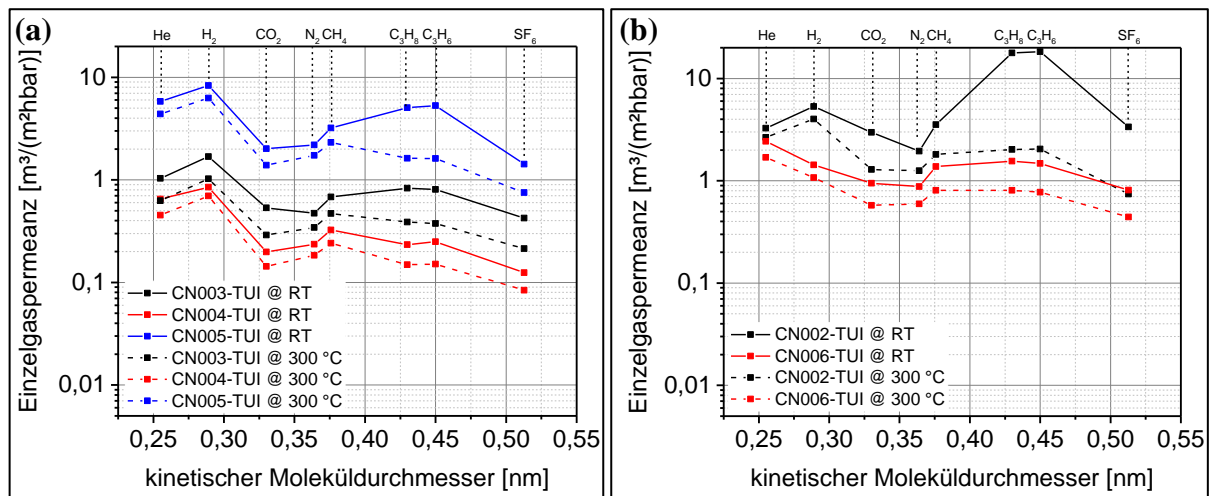


Abb. 80: Darstellung von Einzelgaspermeanzen verschiedener Gase in Abhängigkeit von ihrem kinetischen Moleküldurchmesser. Die Messung der Gaspermeanzen erfolgte bei Raumtemperatur und bei einer Messtemperatur von 300 °C, (a) in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration (b) an dotierten Röhren.

vermessenen Membranen zeigt sich ein ähnlicher Verlauf. Es zeichnet sich ein adsorptionsselektiver Anteil für Kohlenwasserstoffe ab, der jedoch nicht so stark wie bei Pd-katalysierten Proben ausgeprägt ist. Die höchste H₂-Permeanz konnte mit der Probe CN005-TUI mit 8,3 m³/(m²hbar) erzielt werden, welche gleichzeitig die Membran mit der höchsten Ferrocenkonzentration darstellt. Vergleichend hierzu zeigt Membran CN004-TUI mit 2 % Ferrocen die geringste H₂-Permeanz von 0,9 m³/(m²hbar). Aufgrund der H₂-Permeanz von CN003-TUI, die 1,7 m³/(m²hbar) beträgt und gleichzeitig die geringste Ferrocenkonzentration

von 1 % aufweist, lässt sich keine Abhängigkeit der H₂-Permeanz von der Ferrocenkonzentration und demnach von der CNT-Ausbeute ableiten.

Eine Erhöhung der Messtemperatur auf 300 °C hat einen Abfall aller Permeanzen zur Folge und eine Abschwächung des adsorptionsselektiven Anteils für Kohlenwasserstoffe. Eine Untersuchung der Membranen mittels Permporosimetrie war nicht möglich, da sowohl die N₂- aber viel mehr noch die He-Permeanzen für eine Auswertung zu gering waren.

Bei der Gegenüberstellung dieser Membranen mit den Pd-katalysierten CNF-Membranen liegen die Permeanzen in derselben Größenordnung mit der Ausnahme, dass die SF₆-Permeanzen geringer sind. Bei Betrachtung der idealen Permselectivität von H₂/CO₂ liegen diese Membranen im Bereich von 3,1 - 4,1 bei RT und 3,5 - 4,9 bei 300 °C und somit im selben Bereich wie Pd-katalysierten Membranen mit willkürlicher Ausrichtung der KNFs. Die vermessenen Fe-katalysierten Proben unter Verwendung der PVA-Route zeigen ideale Permselectivitäten für H₂/CO₂ im Bereich von 1,2 - 1,8 bei RT und bei 300 °C 2,8 - 3,4. Die geringen Selektivitäten sind, wie aus den Untersuchungen mittels Permporosimetrie hervorgeht, den teilweise erheblichen Defektflüssen geschuldet. Auf den gezeigten FEREM-Aufnahmen (vgl. **Abb. 61**) dieser Proben sind zum Teil Risse im Schichtaufbau erkennbar, die diese These stützen.

Eine Möglichkeit die Selektivität der Membranen zu steigern besteht darin, diese mit Heteroatomen zu dotieren. Bei den Membranen in **Abb. 80b** wurde der Versuch unternommen, CNTs mit Bor (CN006-TUI) bzw. mit Stickstoff (CN002-TUI) zu dotieren. Die Kappen der mit Bor dotierten Nanoröhren wurden entfernt, mit dem Ziel, eine Konvektion der Gasmoleküle durch das Röhreninnere zu erzwingen. Die Untersuchungen in der Gastrennung zeigen jedoch, dass die Membran gegenüber allen Gasen unselektiv erscheint. Im Kontext mit den FEREM-Aufnahmen (**Abb. 69**) weisen die Röhren so große Innendurchmesser auf, so dass alle untersuchten Gase hindurch permeieren können. Folglich müssten die Synthesebedingungen dahingehend optimiert werden, dass idealerweise alle auf der Probe befindlichen Röhren einer engen Durchmesser- und Verteilung unterliegen.

Eine Dotierung der Röhrenstruktur mit Stickstoff würde freie Elektronenpaare schaffen, wodurch sich Lewis-basische Zentren bilden und die Polarität gesteigert werden kann. Dadurch lässt sich die Hydrophilität der Membran steigern. Die Membran CN002-TUI zeigt eine H₂-Permeanz von 5,3 m³/(m²hbar) bei RT und 4,0 m³/(m²hbar) bei 300 °C. Die Permeanzen liegen in derselben Größenordnung wie CN005-TUI. Auffällig ist der hohe adsorptionsselektive Anteil für Propan und Propen, der im Vergleich zu den mit Cyclohexan hergestellten Proben

bei RT um etwa einen Faktor drei höher liegt. Bei Erhöhung der Messtemperatur auf 300 °C nimmt das adsorptionsselektive Verhalten erwartungsgemäß ab.

Bei Betrachtung aller Gastrennversuche mit unterschiedlich hergestellten Kohlenstoff-Nanofilamenten liegen sowohl Permeanzen als auch ideale Permselektivitäten im selben Größenordnungsbereich. Aus den Untersuchungen ist ableitbar, dass die strukturellen Unterschiede in CNTs und CNFs in der Gastrennung eine untergeordnete Rolle zu spielen scheinen. Es deutet sich an, dass der Transport der Gasmoleküle primär an der Außenseite der KNFs erfolgt und der Trennprozess über die sich aus dem ungeordneten Wachstum ergebenden Zwischenräumen fungiert.

Auf Grund des adsorptiven Transportes einiger Gasmoleküle an der Außenwandung der Kohlenstoff-Nanofilamente konnten zum Teil sehr hohe Permeanzen für Kohlenwasserstoffmoleküle im Vergleich zu sehr viel kleineren Gasmolekülen, wie He, H₂, CO₂, N₂ und CH₄ beobachtet werden. Dieser Effekt konnte durch Dotierung der Röhren mit Stickstoff erhöht werden.

5.6.2 Katalyse – ODEB

Der Prozess der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol (ODEB) stellt eine attraktive Variante im Vergleich zur endothermen Dehydrierung von Ethylbenzol (EB) dar [222]. Nachdem bekannt wurde, dass der eigentlich katalytisch ablaufende Prozess an den sich auf dem Metallkatalysator befindlichen Kohlenstoffablagerungen abläuft, stellen Kohlenstoff-Nanofilamente eine interessante Alternative dar.

Ziel dieses Kapitels ist es, die prinzipielle Machbarkeit dieses Prozesses an sich auf keramischen Trägern befindlichen KNFs aufzuzeigen. Dafür wurden sowohl CNFs als auch CNTs erprobt.

5.6.2.1 ODEB an Pd-katalysierten CNFs auf γ -Al₂O₃ und ZrO₂

Die CNFs wurden bei 750 °C mittels CVD-Prozess unter Verwendung eines Pd-Katalysators auf dem Träger abgeschieden. Die Masse an Kohlenstoff betrug ca. 150 mg auf γ -Al₂O₃ und ca. 200 mg auf ZrO₂.

Die Proben wurden vor der katalytischen Reaktion einer thermischen Vorbehandlung bei 400 °C unter oxidativen Bedingungen unterzogen, um amorphe Bestandteile an den KNFs zu entfernen. Danach schloss sich ein Reinigungsprozess unter Einsatz von 6 M HCl bei 95 °C für eine Dauer von 2 h an mit dem Ziel, die Katalysatorpartikel heraus zu lösen. Die mit CNFs bzw. CNTs versehenen Träger wurden mit deionisiertem Wasser neutralisiert, bei 110 °C getrocknet

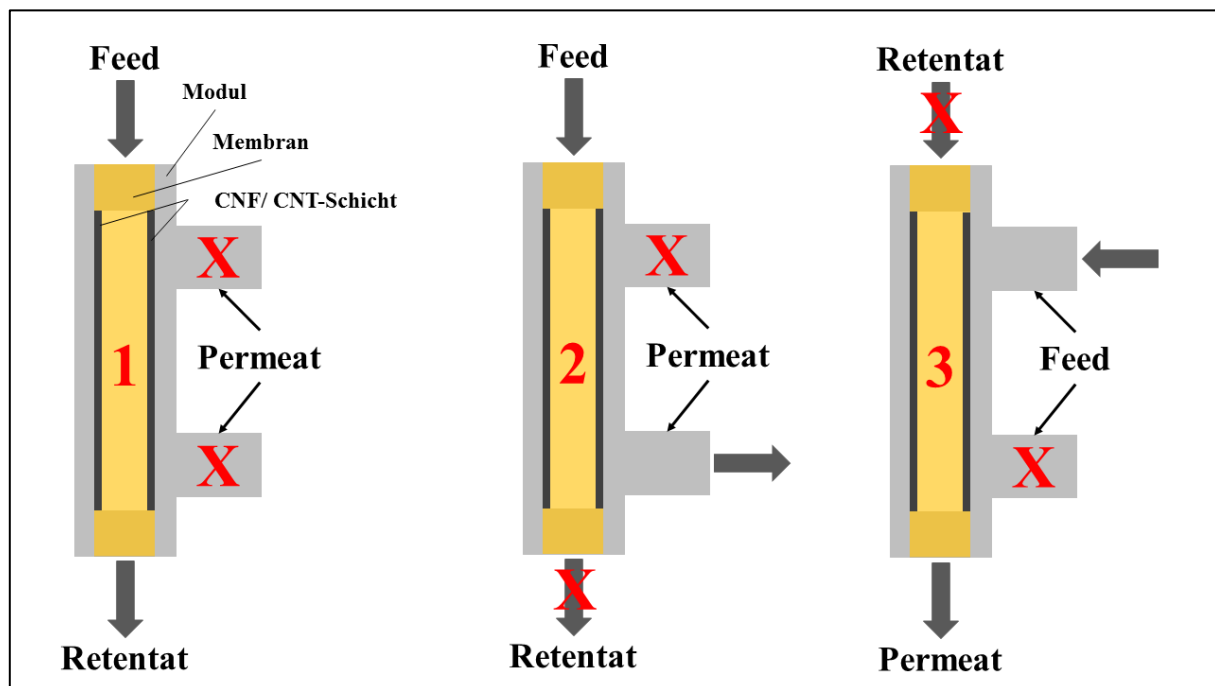


Abb. 81: Schematische Darstellung möglicher Anströmbedingungen der sich auf der Innenseite der Träger befindlichen KNF-Schicht. (1) Überströmen, (2) Dead-End Betrieb und (3) Reverser Dead-End Betrieb.

und anschließend mit Ozon behandelt (Funktionalisierung). Für die katalytischen Untersuchungen wurden die Proben in ein eigens dafür vorgesehenes Modul appliziert. Das Modul konnte auf unterschiedlichen Wegen angeströmt werden (vgl. **Abb. 81**).

Zunächst wurden unterschiedliche Anströmbedingungen und Reaktionstemperaturen getestet. Die Ergebnisse sind in **Tab. 25** verzeichnet. Um den Ausgangswert von EB zu bestimmen, wurde zuerst über ein Bypasssystem die bei Reaktionstemperatur zugeführte Menge mittels Gaschromatographie ermittelt (BPvR). Es konnte über den Bypass kein stabiler EB-Fluss erreicht werden. Die berechnete Fläche unter dem EB-Peak im Chromatogramm von EB, gemessen über den Bypass nach der Reaktion (BPnR), war etwas geringer. Für die Berechnung des Umsatzes, der Ausbeute und der Selektivität wurden beide Flächen gemittelt und als Ausgangswert herangezogen. Im Fall von ZrO_2 wurde die Menge an EB als Ausgangswert verwendet, welche bei 250 °C durch das Modul strömte, da bei 250 °C keine katalytische Reaktion abläuft.

Tab. 25: Ergebnisse zur ODEB mit $\dot{V}_{\text{ges}} = 0,4 \text{ l}_n/\text{h}$, $p_{\text{System}} = 1,024 \text{ bar}$, $T_{\text{Sätt}} = 38 \text{ °C}$ und $\text{EB} : \text{O}_2 = 1 : 1,14$

Anström- bedingung	T [°C]	EB [FE]	ST [FE]	Verhältnis [EB/ST]	X_{EB} [%]	Y_{ST} [%]	S_{ST} [%]
CNFs/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$							
BPvR	-	140,3					
1	400	96,0	19,9	4,8	30	15	50
2	400	96,8	22,3	4,3	29	16	57
1	450	99,1	21,2	4,7	27	16	57
2	450	94,8	24,1	3,9	30	18	58
3	450	86,5	31,5	2,7	36	23	63
BPnR	-	131,9					
CNFs/ ZrO_2							
BPvR	250	117,8					
1	400	86,8	27,9	3,1	26	24	90
1	450	83,3	26,6	3,1	29	23	77

Bei Betrachtung der auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ abgeschiedenen CNFs und des Anströmweges bei einer Reaktionstemperatur von 450 °C konnte mittels Anströmbedingung 3 der höchste EB-Umsatz von 36 % erzielt werden. Mit einer ST-Ausbeute von 23 % und einer ST-Selektivität von 63 % zeigt dieses Anströmverhalten die beste Performance. Die geringsten Umsätze und Ausbeuten wurden bei Anströmbedingung 1 realisiert. Durch das Überströmen ist die Verweilzeit von EB

am Katalysator geringer, als beim reversen Dead-End Betrieb, wodurch ein geringerer Umsatz erzielt wird. Anströmbedingung 2 bringt einen EB-Umsatz von 30 %, eine ST-Ausbeute von 18 % und eine ST-Selektivität von 58 % hervor.

Eine Variation der Reaktionstemperatur im Bereich von 400 - 450 °C unter Berücksichtigung der Anströmbedingung deutet an, dass beim Überströmen bei 400 °C ein höherer EB-Umsatz mit jedoch geringerer ST-Selektivität als bei 450 °C realisiert wird. Demgegenüber konnten bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen mit Anströmbedingung 2 vergleichbare Werte erzielt werden.

Die ODEB an CNFs abgeschieden auf ZrO₂ und unter gleichen Anströmbedingungen (Überströmen) zeigen vergleichbare Werte zu denen auf γ -Al₂O₃. Die EB-Umsätze liegen im Bereich von ca. 30 %; allerdings konnte die Selektivität der Reaktion unter Verwendung von ZrO₂ deutlich gesteigert werden. Die Messung bei 400 °C zeigt eine Selektivität von 90 %, was bislang unter Einsatz von γ -Al₂O₃ nicht erreicht wurde.

5.6.2.2 ODEB an Fe-katalysierten CNTs auf γ -Al₂O₃

Die Masse an Kohlenstoff (CNTs) auf den verwendeten Proben lag zwischen 27 - 38 mg. Die Proben wurden unterschiedlichen Behandlungen unterzogen und anschließend in der ODEB getestet. Bei diesen Versuchen gestaltete sich die Bestimmung des Ausgangswertes an EB sehr schwierig, da das Modul nicht vollständig gasdicht war. Apparativ konnte dadurch der Bypass nicht mehr zur Quantifizierung des Eduktgasstroms verwendet werden. Da bekannt ist, dass die ODEB bei einer Temperatur von 250 °C nicht abläuft, wurde die bei dieser Temperatur gemessene Menge an EB als Startwert genutzt.

Die Probenbehandlung erfolgte analog zu den in Kapitel 5.6.2.1 beschriebenen Verfahren.

Tab. 26: Übersicht der an Fe-katalysierten CNT erprobten Versuche. Das „+“ stellt die angewandten Vorbehandlungen dar

Probenzustand	CN0662	CN0664	CN0687
unbehandelt	+		
therm. behandelt		+	+
aufgereinigt		+	+
funktionalisiert			+

Die ODEB wurde an diesen Proben bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen untersucht. Die Messbedingungen blieben für alle Proben konstant mit $\dot{V}_{ges} = 0,4 \text{ l}_n/h$, $p_{System} = 1,024 \text{ bar}$, $T_{Sätt} = 38 \text{ °C}$ und EB : O₂ = 1 : 1,14.

Das Anströmen der sich auf dem Träger befindlichen CNTs erfolgte durch Überströmen (Anströmbedingung 1). Die Ergebnisse der ODEB unter Variation der Reaktionstemperatur sind in **Abb. 82** dargestellt.

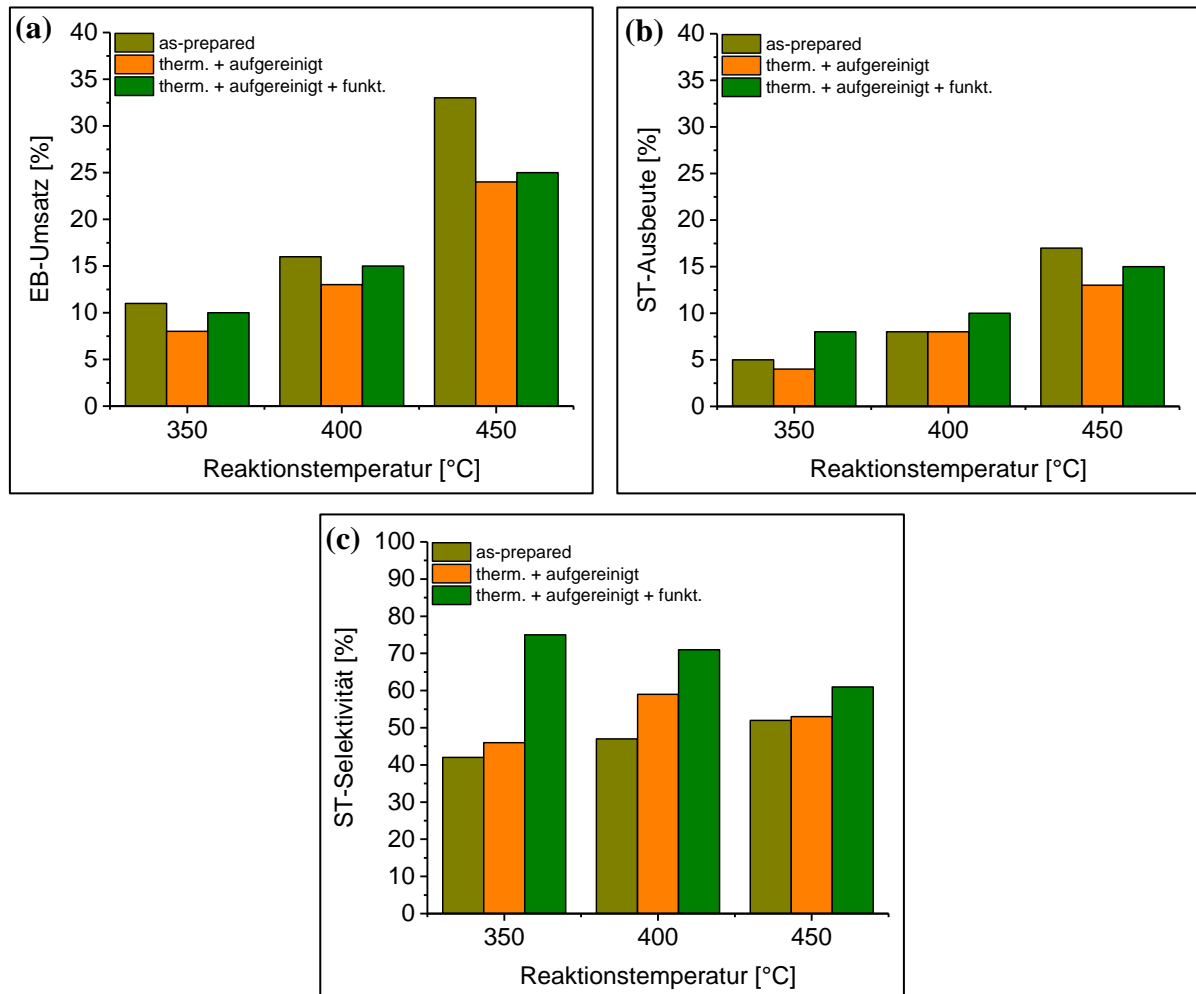


Abb. 82: Ergebnisse aus der ODEB der einzelnen Proben in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. (a) EB-Umsatz, (b) ST-Ausbeute und (c) ST-Selektivität.

Bei allen Proben zeigen sich ein steigender EB-Umsatz und eine steigende Styrolausbeute mit zunehmender Reaktionstemperatur. Die unbehandelte Probe (CN0662) erzielt den höchsten EB-Umsatz von 33 % bei 450 °C allerdings die geringste Selektivität von 52 %. Durch eine thermische Vorbehandlung mit anschließender Aufreinigung werden geringere EB-Umsätze jedoch mit einer höheren Selektivität erzielt. Eine sich zusätzlich anschließende Funktionalisierung steigert die Selektivität des Prozesses. Der Umsatz an Ethylbenzol betrug bei 450 °C ca. 25 % mit einer Styrolausbeute von 15 % und einer Selektivität von 61 %. Die

höchste Selektivität wurde für diese Probe bei einer Reaktionstemperatur von 350 °C mit 75 % erreicht. Im Vergleich zu den Pd-katalysierten CNF-Proben liegen die EB-Umsätze dieser Fe-katalysierten CNT-Proben bei gleichen Anströmbedingungen im selben Bereich, allerdings liegt die erzielte Selektivität der auf γ -Al₂O₃ gewachsenen CNFs von 57 % unterhalb der erzielten Werte. Eine Steigerung der Selektivität auf 90 % konnte unter Verwendung von CNFs auf ZrO₂ erzielt werden.

QUI ET AL. [280] konnten an mit Ozon funktionalisierten MWCNTs EB-Umsätze von 80 % und Styrol Selektivitäten von 92 % erzielen. Daraus geht hervor, dass Ozon in Kombination mit einer Vorbehandlung der MWCNTs zu äußerst aktiven und selektiven Katalysatoren für die ODEB führen. ZHAO ET AL. [226] erreichten EB-Umsätze von ca. 58 % mit einer Styrol Selektivität von etwa 49 % an CNFs mit einem Winkel 2ζ von 40 – 60 °. SU ET AL. [281] untersuchten Carbon Black, Graphit und CNTs in der ODEB. Es zeigte sich, dass Carbon Black anfänglich einen hohen Umsatz an EB aufwies, jedoch mit fortlaufender Zeit seine katalytische Aktivität verlor. Graphit und CNTs erreichten EB-Umsätze von 52 % und 64 % mit Styrolausbeuten von 44 % und 54 %. Sie zeigten, dass die Verwendung von zwiebelartigen Kohlenstoffen (OLC) zu einer Steigerung der Styrolausbeute auf 62 % führt [281].

Die erreichten Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten an geträgerten CNFs und CNTs liegen im Vergleich zu den Literaturwerten niedriger. Durch geeignete Funktionalisierungsverfahren der Proben und Optimierung des Prozessmanagements wäre eine Steigerung realisierbar.

5.6.2.3 Fehlerbetrachtung und weiterführende Diskussion

Ein kritischer Schritt in der Peripherie der ODEB-Anlage ist das Temperieren der Zuleitungen. Es zeigten sich teilweise optisch gelbe Kristalle an kritischen Stellen, wo keine homogene Temperierung gewährleistet wurde. Die Farbe und die Lokalisierung indizieren die Bildung von Polystyrol.

Der mit CNFs bzw. CNTs innenseitig beschichtete Träger wurde in das dafür konzipierte Modul eingesetzt. Neben der Schwierigkeit eine homogene Temperaturverteilung über das Modul zu realisieren, existierten Probleme beim Abdichten.

Weiterhin ist zu erwähnen, dass die Bypasswerte schwankten, wodurch die Ermittlung eines Nullwertes für Ethylbenzol erschwert wurde. Der Bezug auf den vor und nach der Reaktion gemittelten Wert hat eine geringe Verfälschung der Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten zur Folge. Im Nachgang durchgeführte Analysen zeigten, dass die Pd-Partikel nicht vollständig entfernt wurden, wodurch Einflüsse auf die Katalyse nicht auszuschließen sind.

Ein weiterer sensibler Schritt ist die Aufreinigung der CNTs bzw. CNFs mit HCl. Bei dem γ -Al₂O₃-Träger kann dies partiell zum Ablösen der Schicht und dadurch zu minimalen Verlusten von Aktivmaterial führen, was durch Einsatz von ZrO₂ aufgrund der höheren chemischen Stabilität vermieden wird. Für die Untersuchungen zur ODEB wurden ausschließlich γ -Al₂O₃-Proben verwendet, die die Säurebehandlung ohne Masseverlust überstanden haben.

Anhand der Versuche konnte gezeigt werden, dass die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol an mit CNFs bzw. CNTs versehenen porösen keramischen Trägern funktioniert. Der Effekt der Effizienzsteigerung durch Verschieben des Reaktionsgleichgewichtes in Richtung Eduktseite der Reaktion, indem das während der Reaktion entstehende Wasser abgetrennt wird, konnte anhand der mangelnden Trennfähigkeit der CNF- bzw. CNT-Schicht nicht nachgewiesen werden. Schlussfolgernd daraus lässt sich ableiten, dass die Kombination von CNFs bzw. CNTs mit einer wasserselektiven Membran eine aussichtsreiche Variante mit viel Potential darstellt.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der CVD-Synthese maßgeschneiderter Kohlenstoff-Nanofilamente auf asymmetrisch aufgebauten, porösen, keramischen Trägern rohrförmiger Geometrie. Weiterhin lieferte diese Arbeit einen Beitrag zur CNT/ CNF basierten Anwendung in Hinblick auf Membranen zur Stofftrennung und auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse am Beispiel der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine vertikal angeordnete CVD-Apparatur mit einer *inline*-Analytik unter sicherheitstechnischen Gesichtspunkten entwickelt und aufgebaut. In dieser CVD-Anlage wurden die rohrförmigen porösen Träger mit CNFs bzw. CNTs bewachsen. Der für das CNF- bzw. CNT-Wachstum erforderliche Katalysator wurde anhand einer entwickelten nasschemischen Präparationsmethode auf dem Träger appliziert. Es ist gelungen die innenliegende Schicht des γ - Al_2O_3 -Trägers vollständig mit Palladiumpartikeln zu belegen. Das dafür verwendete **Lösemittel** zeigte sowohl auf die Struktur der daraus resultierenden Kohlenstoff-Nanofilamente als auch auf die Eindringtiefe und Lokalisierung der Palladiumpartikel im Träger einen deutlichen Einfluss. Tetrahydrofuran konnte als ein geeignetes Lösemittel identifiziert werden. Es zeigte im Vergleich zu den anderen untersuchten Lösemitteln die homogenste Durchmesser- und Verteilung der Röhren und eine akzeptable Eindringtiefe.

Die **Probenvorbehandlung** der mit Palladiumpartikel belegten γ - Al_2O_3 -Träger erfolgte einerseits durch Variation der Gaszusammensetzung während des Aufheizvorganges und andererseits durch unterschiedliche Behandlungstemperaturen. Durch Zugabe von Wasserstoff beim Aufheizen der Proben auf Zieltemperatur konnte eine vergleichsweise enge Durchmesser- und Verteilung der Röhren mit einem mittleren Röhrendurchmesser von 17,4 nm erzielt werden. Dieser Wert lag deutlich unter dem der unter Stickstoffatmosphäre aufgeheizten Proben die nicht thermisch vorbehandelt ($d_{av} = 44,9$ nm) oder thermisch vorbehandelt ($d_{av} = 37,6$ nm) wurden. Die infrarotspektroskopische Beurteilung des Wachstumsprozesses zeigte jedoch, dass die Verwendung von Wasserstoff eine Abnahme der Ausbeute und Selektivität zur Folge hatte. Weiterhin wurde gezeigt, dass die bei einer Temperatur von 250 °C ablaufende thermische Vorbehandlung der mit Katalysatorpartikel belegten Proben keinen Einfluss auf den Wachstumsprozess der Kohlenstoff-Nanofilamente besaß. Es konnte jedoch dargestellt werden, dass diese Art der thermischen Vorbehandlung den Träger in Hinblick auf seine Porengrößenverteilung und Permeationseigenschaften beeinflusste. Somit war eine

Zunahme der Stickstofftrockengaspermeanz von $3,02 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{hbar})$ auf $5,73 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{hbar})$ bzw. $5,94 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{hbar})$ zu beobachten.

Durch Konditionierung des Katalysators bei Synthesetemperatur konnten der CH_4 -Umsatz und die Ausbeute bei gleicher Durchmesserverteilung gegenüber nicht konditionierten Proben von 34,9 % und 32,3 % signifikant auf 56,5 % und 52,3 % gesteigert werden.

Die **Synthesetemperatur** zeigte sehr starken Einfluss auf das Wachstum der KNFs im System $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, auf den Röhrendurchmesser und dessen Verteilung. Mit steigender Synthesetemperatur nahm der mittlere Röhrendurchmesser ab und die Durchmesserverteilung wurde enger. Besonders interessant war die syntheses temperaturabhängige strukturelle Umwandlung von Röhren mit CNF-Charakter über eine Bambusstruktur zu einer Röhre mit CNT-Charakter. Damit einhergehend sind sowohl eine Abnahme des Netzebenenabstandes (d_{hkl}) von 0,38 nm auf 0,34 nm als auch des eingeschlossenen Winkels zwischen den Netzebenen (2ζ) von 138° auf 0° bzw. 23° zu verzeichnen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die strukturelle Güte der Röhren einen höheren Einfluss auf ihre Oxidationsstabilität aufweist, als ihr Röhrendurchmesser.

Eine Variation der **Wachstumszeit** erlaubte eine gezielte Einstellung der abgeschiedenen Masse an Kohlenstoff. Diese stieg mit zunehmender Wachstumszeit, wobei das Wachstum nach ca. 30 min abgeschlossen schien. Mit steigender **Katalysatorkonzentration** nahmen sowohl CH_4 -Umsatz von 19,5 % auf 44,6 % als auch Ausbeute von 17,4 % auf 41,1 % bei annähernd gleichbleibender Selektivität zu. Anhand der infrarotspektroskopischen Ergebnisse war mit steigender Katalysatorkonzentration insgesamt höhere katalytische Aktivität zu beobachten.

Die chemische Zusammensetzung der zuletzt aufgetragenen Schicht des Trägers ließ morphologische und strukturelle Unterschiede der darauf synthetisierten KNFs erwarten. Aus diesem Grund wurde das Palladium katalysierte KNF-Wachstum auf einem mit einer **ZrO_2 -Schicht versehenem Träger** untersucht. Die Wahl der Kohlenstoffquelle in Kombination mit der Variabilität der Synthesetemperatur ließ strukturelle Unterschiede der Röhren erkennen. Unter Verwendung von CH_4 konnte wie auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine Abnahme des Röhrendurchmessers mit steigender Synthesetemperatur von 37,4 nm auf 17,1 nm beobachtet werden. Ein umgekehrter Trend wurde bei Einsatz von C_2H_4 gefunden. Dabei nahm der Röhrendurchmesser mit steigender Synthesetemperatur von 9,4 nm auf 49,0 nm zu.

Der Netzebenenabstand der synthetisierten Röhren nahm unter Verwendung beider Kohlenstoffquellen mit steigender Synthesetemperatur ab. Der Winkel 2ζ erreichte bei Einsatz von CH_4 ein Maximum bei 800°C und bei C_2H_4 bei 750°C . Bei diesen Synthesetemperaturen

wurden anhand ramanspektroskopischer Untersuchungen die Röhren mit der höchsten strukturellen Qualität hergestellt. Die höchste Oxidationsstabilität erreichten die bei 800 °C unter Verwendung von CH₄ synthetisierten Röhren mit 613 °C und dem kleinsten I_D/I_G-Verhältnis von 1,09. Die mittels *inline*-Infrarotspektroskopie gewonnenen Ergebnisse wiesen darauf hin, dass der Wachstumsprozess unter CH₄ wesentlich selektiver abläuft, allerdings Umsatz und Ausbeute im Vergleich zu C₂H₄ deutlich geringer waren. Damit gekoppelt war die geringere auf dem Träger abgeschiedene Masse an Kohlenstoff.

Neben synthesespezifischen Einflussgrößen des CVD-Prozesses bestand die zentrale Frage nach der Charakterisierung und Lokalisierung der Palladiumpartikel im jeweiligen Träger. Die Pd-Partikel lokalisierten sich im γ -Al₂O₃-Träger an der Grenzfläche zwischen der 0,07 μ m α -Al₂O₃-Schicht und der γ -Al₂O₃-Schicht, so dass nur ein geringer Teil der Katalysatorpartikel dispers auf der Oberfläche verteilt war. Im Unterschied dazu erfolgte bei Trägern mit ZrO₂-Schicht eine Infiltration in die ZrO₂-Schicht. Grundsätzlich konnte bei beiden Trägertypen eine Infiltration in tiefer liegenden Schichten nicht unterbunden werden. Eine repräsentative Analyse der Partikelmorphologie konnte in beiden Fällen nur eingeschränkt vorgenommen werden, da sich die Separation und die Lage der Partikel als schwierig bzw. ungünstig erwies. Als kostengünstigere Alternative zum Palladium als **Katalysatormaterial** wurde **Eisen** verwendet mit dem Ziel, eine oberflächige Partikelabscheidung unter Anwendung unterschiedlicher Synthesestrategien zu realisieren. Das Dip-Coating Verfahren gestattete eine verhältnismäßig oberflächennahe Partikelabscheidung. Eine Synthesetemperatur von 750 °C erwies sich als günstig, um den höchsten C₂H₄-Umsatz von 93,5 % und die höchste Kohlenstoffausbeute von 63,9 % zu realisieren. Der Röhrendurchmesser nahm mit steigender Synthesetemperatur von 16,4 nm auf 44,7 nm zu. Ramanspektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Qualität der Röhren mit steigender Synthesetemperatur zunimmt. Eine Variation der **Katalysatorkonzentration** zeigte beim Wachstum auf innenliegender und außenliegender γ -Al₂O₃-Schicht strukturell nur marginale Unterschiede. Der Netzebenenabstand der MWCNTs lag im Bereich von ca. 0,35 nm. Der Röhrendurchmesser nahm bei innenliegender Schicht mit steigender Katalysatorkonzentration zu, wohingegen bei außenliegender Schicht keine signifikante Änderung beobachtet werden konnte. Eine Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat Konzentration von 10,24 g/ 32 ml destilliertem Wasser in der Beschichtungslösung brachte sowohl bei innen- als auch bei außenliegender γ -Al₂O₃-Schicht eine partielle Degradation des Trägers mit sich. Als Präparationsalternative wurde die **Sol-Gel Route** verfolgt. Es zeigte sich, dass ein Einmischen von definierten Mengen an Eisen(III)-

Nitrat-Nonahydrat in das verwendete Böhmit-Sol nachteilig für die Schicht ist. Die Viskosität des Sols nahm mit steigender Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat Konzentration zu, wodurch die Schichtdicke von 1 μm auf bis zu 9,1 μm anstieg. Ferner wurden durch den sich anschließenden CVD-Prozess eine Vielzahl an Rissen und Defekten generiert. Eine **bindergestützte Präparationsroute** bietet den Vorteil, dass mehrere Beschichtungsparameter variiert werden konnten. Dazu zählten die Beschichtungszeit (1 min und 3 min) und der Binderanteil (3 % und 6 %). Es konnte gezeigt werden, dass anhand dieses Verfahrens eine homogene Schicht aus MWCNTs auf der Innenseite eines porösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers abgeschieden werden kann.

Für die Synthese von VACNTs wurde die **Floating-Catalyst-Methode** angewendet. Anhand dieser Präparationsroute gelang es, annähernd vertikal zur Trägeroberfläche ausgerichtete Röhren zu synthetisieren und zum Teil zu funktionalisieren.

Die in Abhängigkeit verschiedener Präparationsvarianten und Syntheseparametern hergestellten mit KNFs beladenen Träger wurden in der **Gasttrennung** untersucht. Die Ergebnisse ließen eine Trennung unterschiedlicher Gase mit variablen kinetischen Moleküldurchmessern erkennen. Allerdings wurde eine ideale Permselektivität für H_2/CO_2 von ca. 5 nicht überschritten. Durch eine Funktionalisierung der CNT-Struktur mit Stickstoff als Heteroatom konnte deren adsorptionsselektives Verhalten gegenüber C_3H_8 und C_3H_6 gesteigert werden. Untersuchungen mittels Permporosimetrie deuteten an, dass durch das Wachstum von CNFs/ CNTs das Porenmanagement der Träger beeinflusst werden kann, da sich durch das Aufbringen von KNFs die Poren verkleinern ließen. Eine Aussage in Bezug auf die Struktursensitivität und deren Einfluss auf das Trennverhalten konnte bei Palladium katalysierten Röhren nicht vorgenommen werden, da die abgeschiedene Masse an trennaktivem Material mit der Synthesetemperatur variierte. Eine Steigerung der Palladiumkonzentration hatte eine höhere Ausbeute an Kohlenstoff zur Folge. Die Einzelgaspermeanzen zeigten jedoch keinen Effekt im Trennverhalten.

Bei der Erprobung der sich auf dem Träger befindlichen CNFs/ CNTs in der **Katalyse** konnte deren Funktion anhand der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol erfolgreich demonstriert werden. Es zeigten sich Abhängigkeiten des Ethylbenzol-Umsatzes, der Styrol-Ausbeute und –Selektivität vom Anströmverhalten der sich auf dem Träger befindlichen katalytisch aktiven KNF Schicht und der Reaktionstemperatur. Ein mit der katalytischen Reaktion in Verbindung stehender Reinigungsschritt umfasste die Behandlung mit Salzsäure. **Stabilitätsuntersuchungen** haben gezeigt, dass die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schichten gegenüber sauren und basischen Medien wesentlich anfälliger sind als die ZrO_2 -Schichten. Diese Untersuchungen

waren wichtig, um zukünftige Wege der Reinigung und Funktionalisierung der Röhren zu untersuchen.

Mit dem in der vorliegenden Arbeit generiertem Wissen zur reproduzierbaren Beschichtung poröser keramischer Träger mit Kohlenstoff-Nanomaterialien und dem Nachweis der prinzipiellen Eignung für Membran- und Katalyseanwendungen wurde die Voraussetzung geschaffen, gezielte Membranreaktorentwicklungen zu beginnen.

7. Literaturverzeichnis

- [1] Kühling W. "Aus dem Labor auf dem Teller" - Studie zu Nanotechnologien im Lebensmittelsektor. Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland 2008:1–64.
- [2] Barron AR, Khan MR. Carbon Nanotubes: Opportunities and Challenges. *Adv. Mater. Process* 2008;41–3.
- [3] Chen C, Liu L, Lu Y, Kong ES-W, Zhang Y, Sheng X et al. A method for creating reliable and low-resistance contacts between carbon nanotubes and microelectrodes. *Carbon* 2007;45(2):436–42.
- [4] Huang H, Zhang W, Li M, Gan Y, Chen J, Kuang Y. Carbon nanotubes as a secondary support of a catalyst layer in a gas diffusion electrode for metal air batteries. *J. Colloid Interf. Sci.* 2005;284(2):593–9.
- [5] Dubey P, Sinha A, Talapatra S, Koratkar N, Ajayan P, Srivastava O. Hydrogen generation by water electrolysis using carbon nanotube anode. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2010;35(9):3945–50.
- [6] Kawano T, Cho CY, Lin L. An overhanging carbon nanotube/parylene core–shell nanoprobe electrode. *Sensor. Actuat. A-Phys.* 2012;187:79–83.
- [7] Li W, Liu J, Yan C. Multi-walled carbon nanotubes used as an electrode reaction catalyst for VO_2^+ for a vanadium redox flow battery. *Carbon* 2011;49(11):3463–70.
- [8] Bessel CA, Laubernds K, Rodriguez NM, Baker, R. Terry K. Graphite Nanofibers as an Electrode for Fuel Cell Applications. *J. Phys. Chem. B* 2001;105(6):1115–8.
- [9] Li W, Zhang L-S, Wang Q, Yu Y, Chen Z, Cao C-Y et al. Low-cost synthesis of graphitic carbon nanofibers as excellent room temperature sensors for explosive gases. *J. Mater. Chem.* 2012;22(30):15342–7.
- [10] Tang Z, Poh CK, Tian Z, Lin J, Ng HY, Chua DH. In situ grown carbon nanotubes on carbon paper as integrated gas diffusion and catalyst layer for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim. Acta* 2011;56(11):4327–34.
- [11] Su DS. 20 Years of Carbon Nanotubes. *Chemsuschem* 2011;4(7):811–3.
- [12] Toebes ML. Carbon nanofibers as catalyst support for noble metals. Dissertation. Utrecht; 2004. 176.
- [13] Bambagioni V, Bianchini C, Marchionni A, Filippi J, Vizza F, Teddy J et al. Pd and Pt–Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol=methanol, ethanol, glycerol). *J. Power Sources* 2009;190(2):241–51.

-
- [14] Li W, Liang C, Qiu J, Zhou W, Han H, Wei Z et al. Carbon nanotube support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell. *Carbon*;2002(40):791–4.
- [15] Xi L. Carbon nanotubes as catalysts in the oxidative dehydrogenation of C₄ hydrocarbons. Dissertation. Berlin; 2008. 165.
- [16] Chambers SD, Svec F, Fréchet JM. Incorporation of carbon nanotubes in porous polymer monolithic capillary columns to enhance the chromatographic separation of small molecules. *J. Chromatogr. A* 2011;1218(18):2546–52.
- [17] Vatanpour V, Madaeni SS, Moradian R, Zinadini S, Astinchap B. Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite. *J. Membr. Sci.* 2011;375(1-2):284–94.
- [18] Das R, Ali ME, Hamid S, Ramakrishna S, Chowdhury ZZ. Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination. *Desalination* 2014;336:97–109.
- [19] Khalili S, Ghoreyshi AA, Jahanshahi M. CO₂ Separation from Syngas by Multiwall Carbon Nanotube. *Iranica J. Energy Environ.* 2012;3(1):52–8.
- [20] Weng T-H, Tseng H-H, Wey M-Y. Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotube/PBNPI nanocomposite membrane for H₂/CH₄ separation. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2009;34(20):8707–15.
- [21] Ge L, Wang L, Du A, Hou M, Rudolph V, Zhu Z. Vertically-aligned carbon nanotube membranes for hydrogen separation. *RSC Adv.* 2012;2(12):5329.
- [22] Liao Q, Sun J, Gao L. Adsorption of chlorophenols by multi-walled carbon nanotubes treated with HNO₃ and NH₃. *Carbon* 2008;46(3):553–5.
- [23] Gienow G, Gienow P. *Materia medica der Urelemente*: epubli GmbH; 2010.
- [24] Lersmacher B, Lydtin H, Knippenberg WF. Glasartiger Kohlenstoff. *Chem.-Ing.-Tech.* 1970;42(9/10):659–69.
- [25] Ebbesen TW. *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties*. New York: CRC Press; 1996.
- [26] Blumenthal G, Linke D, Vieth S. *Chemie: Grundwissen für Ingenieure*. Wiesbaden: B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden; 2006.
- [27] Azami T, Kasuya D, Yoshitake T, Kubo Y, Yudasaka M, Ichihashi T et al. Production of small single-wall carbon nanohorns by CO₂ laser ablation of graphite in Ne-gas atmosphere. *Carbon* 2007;45(6):1364–7.

-
- [28] Li H, Zhao N, Wang L, Shi C, Du X, Li J. Synthesis of carbon nanohorns by the simple catalytic method. *J. Alloys Compd.* 2009;473(1-2):288–92.
- [29] Li N, Wang Z, Zhao K, Shi Z, Gu Z, Xu S. Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism. *Carbon* 2010;48(5):1580–5.
- [30] Yuge R, Bandow S, Nakahara K, Yudasaka M, Toyama K, Yamaguchi T et al. Structure and electronic states of single-wall carbon nanohorns prepared under nitrogen atmosphere. *Carbon* 2014;75:322–6.
- [31] Bu IY. Synthesis of graphitic carbon nano-onions for dye sensitized solar cells. *Sol. Energy* 2014;105:236–42.
- [32] Ugarte D. Onion-like graphitic particles. *Carbon* 1995;33(7):989–93.
- [33] Chih YK, Chueh YL, Chen CH, Hwang J, Chou LJ, Kou CS. Nano-scale diamond tips: Synthesis in the CH₄/N₂/H₂ plasma. *Diamond Relat. Mater.* 2006;15(9):1246–9.
- [34] Stacey A, Aharonovich I, Prawer S, Butler JE. Controlled synthesis of high quality micro/nano-diamonds by microwave plasma chemical vapor deposition. *Diamond Relat. Mater.* 2009;18(1):51–5.
- [35] Nasibulin AG, Anisimov AS, Pikhitsa PV, Jiang H, Brown DP, Choi M et al. Investigations of NanoBud formation. *Chem. Phys. Lett.* 2007;446(1–3):109–14.
- [36] He HY, Pan BC. Electronic Structures and Raman Features of a Carbon Nanobud. *J. Phys. Chem. C* 2009;113(49):20822–6.
- [37] Liu L, Jayanthi CS, Wu SY. Structural and electronic properties of a carbon nanotorus: Effects of delocalized and localized deformations. *Phys. Rev. B* 2001;64(3).
- [38] Sun B. Deformation, Vibration, Buckling of Continuum Nanotorus. *J. Nanomat.* 2010;2010(6348):1–6.
- [39] Kharissova OV, Kharisov BI. Less-Common Nanostructures in the Forms of Vegetation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010;49(22):11142–69.
- [40] Zhang B-T, Zheng X, Li H-F, Lin J-M. Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review. *Anal. Chim. Acta* 2013;784:1–17.
- [41] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* 1985;318(6042):162–3.
- [42] Rodriguez NM, Chambers A, Baker, R. Terry K. Catalytic Engineering of Carbon Nanostructures. *Langmuir* 1995;11(10):3862–6.
- [43] Baker RTK, Kim MS, Chambers A, Park C, Rodriguez NM. The relationship between metal particle morphology and the structural characteristics of carbon deposits. In:

- Catalyst Deactivation, Proceedings of the 7th International Symposium: Elsevier; 1997, p. 99–109.
- [44] Boellaard E, Bokx PK de, Kock A, Geus JW. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts III. Morphology. *J. Catal.* 1985;96(2):481–90.
- [45] Vidu R, Rahman M, Mahmoudi M, Enachescu M, Poteca TD, Opris I. Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation. *Front. Syst. Neurosci.* 2014;91(8):1–24.
- [46] Chai, S.P., Zein, S.H.S., Mohamed, A.R. A Review on Carbon Nanotubes Production via Catalytic Methane Decomposition. 1st National Postgraduate Colloquium, School of Chemical Engineering, USM 2004.
- [47] Dumitrescu I, Unwin PR, Macpherson JV. Electrochemistry at carbon nanotubes: perspective and issues. *Chem. Commun.* 2009(45):6886.
- [48] Dai H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surf. Sci.* 2002;500(1-3):218–41.
- [49] Jiang Li. Studies on graphitic Carbon Nanofibers: Towards electronic, mechanical and biological Applications. Dissertation. Nashville; 2006. 158.
- [50] Melechko AV, Merkulov VI, McKnight TE, Guillorn MA, Klein KL, Lowndes DH et al. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly. *J. Appl. Phys.* 2005;97(4):41301.
- [51] Qin L-C, Zhao X, Hirahara K, Miyamoto Y, Ando Y, Iijima S. Materials science: The smallest carbon nanotube. *Nature* 2000;408(6808):50.
- [52] Zhao X, Liu Y, Inoue S, Suzuki T, Jones R, Ando Y. Smallest Carbon Nanotube Is 3 Å in Diameter. *Phys. Rev. Lett* 2004;92(12).
- [53] Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Jorio A. Unusual Properties and Structure of Carbon Nanotubes. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2004;34(1):247–78.
- [54] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*;1991(354):56–8.
- [55] Ajayan PM, Ebbesen TW, Ichihashi T, Iijima S, Tanigaki K, Hiura H. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature* 1993(362):522–5.
- [56] Jong KP de, Geus J.W. Carbon Nanofibres: Catalytic Synthesis and Applications. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 2000;4(42):481–510.
- [57] Kiang C-H, Endo M, Ajayan P, Dresselhaus G, Dresselhaus M. Size Effects in Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett* 1998;81(9):1869–72.
- [58] Dresselhaus MS, Eklund PC. Phonons in carbon nanotubes. *Adv. Phys.* 2000;49(6):705–814.

-
- [59] Trautzettel B. Von Graphit zu Graphen: Einatomare Kohlenstoffschichten sind ein neues Modellsystem für Elektronen in zwei Dimensionen. *Phys. J.* 2007;6(7):39–45.
- [60] Ajayan P. Carbon nanotubes: Novel architecture in nanometer space. *Prog. Cryst. Growth. Ch.* 1997;34(1-4):37–51.
- [61] Aqel A, El-Nour, Kholoud M.M. Abou, Ammar RA, Al-Warthan A. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arab. J. Chem.* 2012;5(1):1–23.
- [62] Collins PG. Defects and Disorder in Carbon Nanotubes. In: Narlikar, A. V. & Fu, Y. Y., editor. *Oxford Handbook of Nanoscience and Technology: Frontiers and Advances*. Oxford: Oxford Univ. Press; 2009.
- [63] Lehman JH, Terrones M, Mansfield E, Hurst KE, Meunier V. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon* 2011;49:2581–602.
- [64] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. *Physical properties of carbon nanotubes*. London: Imperial College Press; 1998.
- [65] Thomsen, C., Reich, S. Raman Scattering in Carbon Nanotubes. In: Cardona, M., Merlin, R., editor. *Light Scattering in Solid IX: Topics Appl. Physics* 108, 115-232. Heidelberg, Berlin: Springer; 2007, p. 115–234.
- [66] Jorio, A., Dresselhaus, M., Saito, R., Dresselhaus, G. F. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. Weinheim: Wiley-VCH; 2011. 354.
- [67] Sascha Hermann. Growth of carbon nanotubes on different support/catalyst systems for advanced interconnects in integrated circuits: Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren auf verschiedenen Untergrund/Katalysator-Systemen für zukünftige Leitungsverbindungen in integrierten Schaltkreisen. Dissertation. Chemnitz; 2011. 202.
- [68] Grüneis A. Resonance Raman spectroscopy of single wall carbon nanotubes. Dissertation. Tohoku; 2004. 126.
- [69] Tibbetts GG. Why are carbon filaments tubular? *J. Cryst. Growth* 1984;66(3):632–8.
- [70] McEuen PL, Fuhrer MS, Hongkun Park. Single-walled carbon nanotube electronics. *IEEE Trans. Nanotechnol.* 2002;1(1):78–85.
- [71] Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Eklund PC. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications*. 1st ed.: Academic Press Inc; 1996. 965.
- [72] Thostenson ET, Ren Z, Chou T-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Compos. Sci. Technol.* 2001;61(13):1899–912.
- [73] Collins PG, Avouris P. Nanotubes for Electronics. *Sci. Am.* 2000;6(283):62–9.

-
- [74] Liang W, Bockrath M, Bozovic D, Hafner JH, Tinkham M, Park H. Fabry - Perot interference in a nanotube electron waveguide. *Nature* 2001;411(6838):665–9.
- [75] Harris PJ. *Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press; 2009. 315.
- [76] Wang H, Yuan Y, Wei L, Goh K, Yu D, Chen Y. Catalysts for chirality selective synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Carbon* 2015(81):1–19.
- [77] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Appl. Phys. Lett.* 1992;18(60):2204–6.
- [78] Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 2008;321(5887):385–8.
- [79] Kelly BT. *Physics of graphite*. London: Appl. Sci. Publ; 1981. 477.
- [80] Qian, D., Wagner, G. J., Liu, W. K. Mechanics of carbon nanotubes. *Appl. Mechanical Rev.* 2002;55(6).
- [81] Feßmann J, Orth H. *Angewandte Chemie und Umwelttechnik für Ingenieure: Handbuch für Studium und betriebliche Praxis*. Landsberg: Ecomed; 2002.
- [82] Arnold B. *Werkstofftechnik für Wirtschaftsingenieure*: Springer Berlin Heidelberg; 2013.
- [83] Kumar A, Mohan Jena H. High surface area microporous activated carbons prepared from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by zinc chloride activation. *Appl. Surf. Sci.* 2015;356:753–61.
- [84] Jacobsen R, Tritt T, Guth J, Ehrlich A, Gillespie D. Mechanical properties of vapor-grown carbon fiber. *Carbon* 1995;33(9):1217–21.
- [85] Mayhew E, Prakash V. Thermal conductivity of individual carbon nanofibers. *Carbon* 2013;493–500.
- [86] Yu C, Saha S, Zhou J, Shi L, Cassell AM, Cruden BA et al. Thermal Contact Resistance and Thermal Conductivity of a Carbon Nanofiber. *J. Heat Transfer* 2006;128(3):234–9.
- [87] Serp, P., Corrias, M., Kalck, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Appl. Catal., A* 2003;253(2):337–58.
- [88] Aran H, Pacheco Benito S, Luiten-Olieman M, Er S, Wessling M, Lefferts L et al. Carbon nanofibers in catalytic membrane microreactors. *J. Membr. Sci.* 2011;381(1-2):244–50.
- [89] Wong EW. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes. *Science* 1997;277(5334):1971–5.

-
- [90] Yu M-F, Files B, Arepalli S, Ruoff R. Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties. *Phys. Rev. Lett* 2000;84(24):5552–5.
- [91] Krueger A. Neue Kohlenstoffmaterialien: Eine Einführung. Wiesbaden: B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden; 2007.
- [92] Aoki H, Dresselhaus MS. *Physics of Graphene*. Cham u. a.: Springer; 2014. 350.
- [93] Coleman JN, Khan U, Gun'ko YK. Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.* 2006;18(6):689–706.
- [94] Berber, S., Kwon, Y.-K., Tománek, D. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett* 2000;84(20):4613–6.
- [95] Hone J, Whitney M, Zettl A. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Synth. Met.* 1999;103(1-3):2498–9.
- [96] Barber, A. H., Cohen, S. R., Wagner, H. D. Static and Dynamic Wetting Measurements of Single Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett* 2004;92(18):186103.
- [97] Shafrin EG, Zisman WA. Constitutive Relations in the wetting of low Energy Surfaces and the Theory of the Retraction Method of preparing Monolayers. *J. Phys. Chem.* 1960;64(5):519–24.
- [98] Mattia D, Bau HH, Gogotsi Y. Wetting of CVD Carbon Films by Polar and Nonpolar Liquids and Implications for Carbon Nanopipes. *Langmuir* 2006;22(4):1789–94.
- [99] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* 1993;363(6430):603–5.
- [100] Bethune DS, Klang CH, de Vries, M. S., Gorman G, Savoy R, Vazquez J et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* 1993;363(6430):605–7.
- [101] Hughes TY, Chambers CR. *Manufacture of Carbon Filaments (US405480 A)*: Google Patents; 1889.
- [102] Radushkevich L, Lukyanovich V. On the carbon structure formed during thermal decomposition of carbon monoxide in the presence of iron. *Zh. Fizich. Khim* (in Russian) 1952(26):88–95.
- [103] Davis WH, Slawson RJ, Rigby GR. An unusual form of Carbon. *Nature* 1953(171):756.
- [104] Oberlin A, Endo M, Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. Cryst. Growth* 1976;32(3):335–49.
- [105] Baker RTK, Barber MA, Harris PS, Feates FS, Waite RJ. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. *J. Catal.* 1972;26(1):51–62.

-
- [106] Baker RTK. The Formation of Filamentous Carbon. *Chem. Phys. Carbon* 1978(14):83–161.
- [107] Baker RTK. Effect of the surface state of iron on filamentous carbon formation. *J. Catal.* 1982(77):74–84.
- [108] Baker RTK, Harris PS, Thomas RB, Waite RJ. Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene. *J. Catal.* 1973;30(1):86–95.
- [109] Wagner RS, Ellis WC. Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.* 1964;4(5):89–90.
- [110] Miosala A. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes - a review. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2003(15):3011–35.
- [111] Rummeli MH, Kramberger C, Schäffel F, Borowiak-Palen E, Gemming T, Rellinghaus B et al. Catalyst size dependencies for carbon nanotube synthesis. *Phys. stat. sol. (b)* 2007;244(11):3911–5.
- [112] Dai H, Rinzler AG, Nikolaev P, Thess A, Colbert DT, Smalley RE. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chem. Phys. Lett.* 1996;260(3-4):471–5.
- [113] Song IK, Cho YS, Choi GS, Park JB, Kim DJ. The growth mode change in carbon nanotube synthesis in plasma-enhanced chemical vapor deposition. 14th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide 2004;13(4–8):1210–3.
- [114] Kumar M, Ando Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *J. Nanosci. Nanotech.* 2010;10(6):3739–58.
- [115] Gohier A, Ewels CP, Minea TM, Djouadi MA. Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size. *Carbon* 2008;46(10):1331–8.
- [116] Sacco Jr. A, Thacker P, Chang TN, Chiang AST. The initiation and growth of filamentous carbon from α -iron in H₂, CH₄, H₂O, CO₂, and CO gas mixtures. *J. Catal.* 1984;85(1):224–36.
- [117] Kock, A. J. H. M., de Bokx, P. K., Boellaard E, Klop W, Geus JW. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts: II. Mechanism. *J. Catal.* 1985;96(2):468–80.
- [118] Helveg S, Lopez-Cartes C, Sehested J, Hansen PL, Clausen BS, Rostrup-Nielsen JR et al. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. *Nature* 2004;427(6973):426–9.

-
- [119] Murr LE, Guerro PA. Carbon nanotubes in wood soot. *Atmos. Sci. Lett.* 2006(7):93–5.
- [120] Bang JJ, Guerrero PA, Lopez DA, Murr LE, Esquivel EV. Carbon Nanotubes and Other Fullerene Nanocrystals in Domestic Propane and Natural Gas Combustion Streams. *J. Nanosci. Nanotech.* 2004;4(7):716–8.
- [121] Ajayan PM, Lambert JM, Bernier P, Barbedette L, Colltiex C, Planeix JM. Growth morphologies during cobalt-catalyzed single-shell carbon nanotube synthesis. *Chem. Phys. Lett.* 1993(215):509–17.
- [122] Lambert JM, Ajayan PM, Bernier P, Planeix JM, Brotons V, Coq B et al. Improving conditions towards isolating single-shell carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 1994(226):364–71.
- [123] Shi Z, Lian Y, Liao FH, Zhou X, Gu Z, Zhang Y et al. Large scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by arc-discharge method. *J. Phys. Chem. Solids* 2000;61(7):1031–6.
- [124] Sugai T, Omote H, Bandow S, Tanaka N, Shinohara H. Production of fullerenes and single-wall carbon nanotubes by high-temperature pulsed arc discharge. *J. Chem. Phys.* 2000;112(13):6000.
- [125] Cui S, Scharff P, Siegmund C, Schneider D, Risch K, Klötzer S et al. Investigation on preparation of multiwalled carbon nanotubes by DC arc discharge under N₂ atmosphere. *Carbon* 2004;42(5-6):931–9.
- [126] Hou P, Liu C, Tong Y, Xu S, Liu M, Cheng H. Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc-discharge method. *J. Mater. Res.* 2001;16(09):2526–9.
- [127] Ando Y, Zhao X. Synthesis of Carbon Nanotubes by Arc-Discharge Method. *New Diamond and Front. Carbon Technol.* 2006;16(3):123–37.
- [128] Arora N, Sharma NN. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond Relat. Mater.* 2014;50:135–50.
- [129] Ebbesen TW, Hiura H, Fujita J, Ochiai Y, Matsui S, Tanigaki K. Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 1993;209(1-2):83–90.
- [130] Brand L, Gierlings M, Hoffknecht A, Wagner V, Zweck A. Kohlenstoff-Nanoröhren: Technologieanalyse. Düsseldorf: Zukünftige Technologien Consulting (ZTC) der VDI Technologiezentrum GmbH; 2009. 175.
- [131] Lambert JM, Ajayan PM, Bernier P. Synthesis of single and multi-shell carbon nanotubes. *Synth. Met.* 1995(70):1475–6.

-
- [132] Guo T, Nikolaev P, Rinzler AG, Tomanek D, Colbert DT, Smalley RE. Self-assembly of tubular fullerenes. *J. Phys. Chem.* 1995;99(27):10694–7.
- [133] Hirahara K, Suenaga K, Bandow S, Iijima S. Boron-catalyzed multi-walled carbon nanotube growth with the reduced number of layers by laser ablation. *Chem. Phys. Lett.* 2000;324(1-3):224–30.
- [134] Yudasaka M, Komatsu T, Ichihashi T, Iijima S. Single-wall carbon nanotube formation by laser ablation using double-targets of carbon and metal. *Chem. Phys. Lett.* 1997;278(1-3):102–6.
- [135] Guo T, Nikolaev P, Thess A, Colbert DT, Smalley RE. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.* 1995;243(1-2):49–54.
- [136] Arepalli S, Scott CD. Spectral measurements in production of single-wall carbon nanotubes by laser ablation. *Chem. Phys. Lett.* 1999;302(1-2):139–45.
- [137] Zhang H, Ding Y, Wu C, Chen Y, Zhu Y, He Y et al. The effect of laser power on the formation of carbon nanotubes prepared in CO₂ continuous wave laser ablation at room temperature. *Physica B Condens. Matter* 2003;325:224–9.
- [138] Muñoz E, Maser W, Benito A, Martínez M, de la Fuente, G.F, Maniette Y et al. Gas and pressure effects on the production of single-walled carbon nanotubes by laser ablation. *Carbon* 2000;38(10):1445–51.
- [139] Maser WK, Benito AM, Martínez M. Production of carbon nanotubes: the light approach. *Carbon* 2002;40(10):1685–95.
- [140] Kim D-H, Jang H-S, Kim C-D, Cho D-S, Kang H-D, Jee J-G et al. In situ monitoring of carbon nanotube growth. *Carbon*;2003(41):563–5.
- [141] Hofmann S, Ducati C, Robertson J, Kleinsorge B. Low-temperature growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 2003;83(1):135.
- [142] Haubner R, Schwinger W, Haring J, Schöffner R. Sol-gel preparation of catalyst particles on substrates for hot-filament CVD nanotube deposition. *Diamond Relat. Mater.* 2008;17:1452–7.
- [143] Liu W-W, Aziz A, Chai S-P, Mohamed AR, Tye C-T. The effect of carbon precursors (methane, benzene and camphor) on the quality of carbon nanotubes synthesised by the chemical vapour decomposition. *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* 2011;43(8):1535–42.

- [144] Magrez A, Seo JW, Smajda R, Mionić M, Forró L. Catalytic CVD Synthesis of Carbon Nanotubes: Towards High Yield and Low Temperature Growth. *Mater.* 2010;3(11):4871–91.
- [145] Tekkaya-Dündar E, Karatepe N. Production of Carbon Nanotubes by Iron Catalyst. *World Academy of Science, Eng. Technol.* 2011;79.
- [146] Delzeit L, Chen B, Cassell A, Stevens R, Nguyen C, Meyyappan M. Multilayered metal catalysts for controlling the density of single-walled carbon nanotube growth. *Chem. Phys. Lett.* 2001;348(5–6):368–74.
- [147] Ward JW. Substrate effects on the growth of carbon nanotubes by thermal decomposition of methane. *Chem. Phys. Lett.* 2003;376(5–6):717–25.
- [148] Chai S-P, Zein SHS, Mohamed AR. Preparation of carbon nanotubes over cobalt-containing catalysts via catalytic decomposition of methane. *Chem. Phys. Lett.* 2006;426(4-6):345–50.
- [149] Chai S-P, Sivakumar VM, Zein SHS, Mohamed AR. The Examination of NiO and CoOx Catalysts Supported on Al₂O₃ and SiO₂ for Carbon Nanotubes Production by Catalytic Chemical Vapor Deposition of Methane. *Carbon-Sci. Tech.* 2008;1:24–9.
- [150] Corrias M, Kihn Y, Kalck P, Serp P. CVD from ethylene on cobalt ferrite catalysts: The effect of the support. *Carbon* 2005;43(13):2820–3.
- [151] Ratkovic S, Vujicic D, Kiss E, Boskovic G, Geszti O. Different degrees of weak metal–support interaction in Fe–(Ni)/Al₂O₃ catalyst governing activity and selectivity in carbon nanotubes' production using ethylene. *Mater. Chem. Phys.* 2011;129(1-2):398–405.
- [152] Emmenegger C, Bonard JM, Mauron P, Sudan P, Lepora A, Groberty B et al. Synthesis of carbon nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism. *Carbon* 2003(41):539–47.
- [153] Mo YH, Kibria A, Nahm KS. The growth mechanism of carbon nanotubes from thermal cracking of acetylene over nickel catalyst supported on alumina. *Synth. Met.* 2001;122:443–7.
- [154] Sahoo RK. Multiwall and bamboo-like carbon nanotube growth by CVD using a semimetal as a catalyst. *Mater. Sci. Eng. B* 2012;177(1):79–85.
- [155] Jeong N, Lee J. Growth of filamentous carbon by decomposition of ethanol on nickel foam: Influence of synthesis conditions and catalytic nanoparticles on growth yield and mechanism. *J. Catal.* 2008;260(2):217–26.

- [156] Liu C-K, Hu C-T, Yang Y-H, Chang Y-S, Shih HC. Synthesis, characterization and field emission of single wall carbon nanotubes. *Diamond Relat. Mater.* 2009;18(2–3):345–50.
- [157] Zhang X, Cao A, Wei B, Li Y, Wei J, Xu C et al. Rapid growth of well-aligned carbon nanotube arrays. *Chem. Phys. Lett.* 2002(362):285–90.
- [158] Xiang R, Luo GH, Qian WZ, Wang Y, Wei F, Li Q. Large Area Growth of Aligned CNT Arrays on Spheres: Towards Large Scale and Continuous Production. *Chem. Vap. Deposition* 2007;13(10):533–6.
- [159] Bahrami B. Short time synthesis of high quality carbon nanotubes with high rates by CVD of methane on continuously emerged iron nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2011;257(23):9710–6.
- [160] Liu B, Ren W, Gao L, Li S, Liu Q, Jiang C et al. Manganese-Catalyzed Surface Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes with High Efficiency. *J. Phys. Chem. C* 2008;112(49):19231–5.
- [161] Dikonimos Makris T. Carbon nanotubes growth by HFCVD: effect of the process parameters and catalyst preparation: Carbon Materials for Active Electronics. Proceedings of Symposium L, E-MRS Spring Meeting 2003. *Diamond Relat. Mater.* 2004;13(2):305–10.
- [162] González I. Bamboo-shaped carbon nanotubes generated by methane thermal decomposition using Ni nanoparticles synthesized in water–oil emulsions. *Micron* 2011;42(8):819–25.
- [163] Kurasawa S, Iwamoto S, Inoue M. Synthesis of Carbon Nanotubes by the Catalytic Decomposition of Methane on Ni-based Catalysts. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2002(387):347–52.
- [164] Deck CP, Vecchio K. Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon–catalyst binary phase diagrams. *Carbon* 2006;44(2):267–75.
- [165] Altay MC, Eroglu S. Synthesis of multi-walled C nanotubes by Fe–Ni (70 wt.%) catalyzed chemical vapor deposition from pre-heated CH₄. *Mater. Lett.* 2012;67(1):124–7.
- [166] Song J-l, Wang L, Feng S-a, Zhao J-h, Zhu Z-p. Growth of carbon nanotubes by the catalytic decomposition of methane over Fe-Mo/Al₂O₃ catalyst: effect of temperature on tube structure. *New Carbon Mater.* 2009;24(4):307–13.

-
- [167] Fazle Kibria AKM, Mo YH, Nahm KS, Kim MJ. Synthesis of narrow-diameter carbon nanotubes from acetylene decomposition over an iron–nickel catalyst supported on alumina. *Carbon* 2002;40(8):1241–7.
- [168] Puretzky AA, Geohegan DB, Jesse S, Ivanov IN, Eres G. In situ measurements and modeling of carbon nanotube array growth kinetics during chemical vapor deposition. *Appl. Phys. A* 2005;81(2):223–40.
- [169] Zhou W, Han Z, Wang J, Zhang Y, Jin Z, Sun X et al. Copper catalyzing growth of single-walled carbon nanotubes on substrates. *Nano Lett.* 2006;6(12):2987–90.
- [170] Takagi D, Homma Y, Hibino H, Suzuki S, Kobayashi Y. Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles. *Nano Lett.* 2006;6(12):2642–5.
- [171] Bhaviripudi S, Mile E, Steiner III SA, Zare AT, Dresselhaus MS, Belcher AM et al. CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes from gold nanoparticle catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 2007;129(6):1516–7.
- [172] Yuan D, Ding L, Chu H, Feng Y, McNicholas TP, Liu J. Horizontally aligned single-walled carbon nanotube on quartz from a large variety of metal catalysts. *Nano Lett.* 2008;8(8):2576–9.
- [173] Wong YM, Wei S, Kang WP, Davidson JL, Hofmeister W, Huang JH et al. Carbon nanotubes field emission devices grown by thermal CVD with palladium as catalysts. *Diamond Relat. Mater.* 2004;13(11-12):2105–12.
- [174] Vander Wal RL, Ticich TM, Curtis VE. Substrate–support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth. *Carbon* 2001;39(15):2277–89.
- [175] Tao X, Zhang X, Cheng J, Wang Y, Liu F, Luo Z. Synthesis of novel multi-branched carbon nanotubes with alkali-element modified Cu/MgO catalyst. *Chem. Phys. Lett.* 2005;409(1-3):89–92.
- [176] Camilli L, Scarselli M, Del Gobbo S, Castrucci P, Nanni F, Gautron E et al. The synthesis and characterization of carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition using a stainless steel catalyst. *Carbon* 2011;49(10):3307–15.
- [177] Kim B, Chung H, Chu KS, Yoon HG, Lee CJ, Kim W. Synthesis of vertically-aligned carbon nanotubes on stainless steel by water-assisted chemical vapor deposition and characterization of their electrochemical properties. *Synth. Met.* 2010;160(7-8):584–7.
- [178] Hata K, Futaba D, Mizuno K, Namai T, Yumura M, Iijima S. Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 2004;306(5700):1362–4.

-
- [179] Amama PB, Pint CL, Mirri F, Pasquali M, Hauge RH, Maruyama B. Catalyst–support interactions and their influence in water-assisted carbon nanotube carpet growth. *Carbon* 2012;50(7):2396–406.
- [180] Rao R, Eyink KG, Maruyama B. Single-walled carbon nanotube growth from liquid gallium and indium. *Carbon* 2010;48(13):3971–3.
- [181] Wen Q, Zhang R, Qian W, Wang Y, Tan P, Nie J et al. Growing 20 cm Long DWNTs/TWNTs at a Rapid Growth Rate of 80–90 $\mu\text{m/s}$. *Chem. Mater.* 2010;22(4):1294–6.
- [182] Hou PX, Liu C, Cheng H-M. Purification of carbon nanotubes. *Carbon* 2008;46:2003–25.
- [183] Li Y, Zhang X, Luo J, Huang W, Cheng J, Luo Z et al. Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments. *Nanotechnol.* 2004;15(11):1645–9.
- [184] Moon J-M, An KH, Lee YH, Park YS, Bae DJ, Park G-S. High-Yield Purification Process of Singlewalled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* 2001;105(24):5677–81.
- [185] Wang Y, Shan H, Hauge RH, Pasquali M, Smalley RE. A highly selective, one-pot purification method for single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B* 2007;111(6):1249–52.
- [186] Manivannan S, Jeong I, Ryu J, Lee C, Jang J, Park K et al. Purification and Preparation of Single-Walled Carbon Nanotube Films. *J. Korean Phys. Soc.* 2008;53(915):2549.
- [187] Colomer J-F, Piedigrosso P, Fonseca A, Nagy JB. Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis. *Synth. Met.* 1999;103(1-3):2482–3.
- [188] Kitiyanan B, Alvarez W, Harwell J, Resasco D. Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co–Mo catalysts. *Chem. Phys. Lett.* 2000;317(3-5):497–503.
- [189] Shahverdi, A, Kim, K. S., Alinejad, Y., Soucy, G., Mostaghimi, J. Selective oxidation of excess amorphous carbon during single-walled carbon nanotubes synthesis by induction thermal plasma process. *Int. Plasma Chem. Soc.* 2009, Bochum (ISPC 19-Proceedings).
- [190] Ebbesen TW, Ajayan PM, Hiura H, Tanigaki K. Purification of nanotubes. *Nature* 1994;367(6463):519.
- [191] Goedecke R. *Fluidverfahrenstechnik: Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis*. 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH; 2011, 2011. 1236.

- [192] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge CW, Everett DH, Haynes JM, Pernicone N et al. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). Pure Appl. Chem. 1994;66(8).
- [193] Melin T, Rautenbach R. Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. 3rd ed. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2007.
- [194] Kraume M, Peters T. Entwicklungen und Perspektiven druckgetriebener Membranverfahren. Chem. Ing. Tech. 2005;77(5):473–85.
- [195] Puhlfürß P, Voigt I, Weber R, Morbé M. Microporous TiO₂ membranes with a cut off <500 Da. J. Membr. Sci. 2000;174(1):123–33.
- [196] Weyd M, Richter H, Puhlfürß P, Voigt I, Hamel C, Seidel-Morgenstern A. Transport of binary water–ethanol mixtures through a multilayer hydrophobic zeolite membrane. J. Membr. Sci. 2008;307(2):239–48.
- [197] Jüttke, Y., Richter, H., Voigt, I., Prasad, R. M., Bazarjani, M. S., Gurlo, A., Riedel, R. Polymer Derived Ceramic Membranes for Gas Separation. Chem. Eng. Trans. 2013;32:1891–6.
- [198] Ravi Mohan Prasad. Polymer-Derived Microporous Ceramics for Membranes and Sensors for High Temperature Hydrogen Purification and Sensing. Dissertation. Darmstadt; 2012. 230.
- [199] Wall Y, Braun G, Kaltenborn N, Voigt I, Brunner G. Separation of CO₂/N₂ by Means of a Carbon Membrane. Chem. Eng. Technol. 2012;35(3):508–12.
- [200] Barreiro MM, Maroño M, Sánchez JM. Hydrogen permeation through a Pd-based membrane and RWGS conversion in H₂/CO₂, H₂/N₂/CO₂ and H₂/H₂O/CO₂ mixtures. Int. J. Hydrogen Energ. 2014;39(9):4710–6.
- [201] Corry B. Designing Carbon Nanotube Membranes for Efficient Water Desalination. J. Phys. Chem. B 2008;112(5):1427–34.
- [202] Sears K, Dumée L, Schütz J, She M, Huynh C, Hawkins S et al. Recent Developments in Carbon Nanotube Membranes for Water Purification and Gas Separation. Mater. 2010;3(1):127–49.
- [203] Fornasiero F, Park HG, Holt JK, Stadermann M, Kim S, In JB et al. Nanofiltration of Electrolyte Solutions by Sub-2nm Carbon Nanotube Membranes. NSTI Nanotech. 2008:1–4.
- [204] Vohrer U, Moller B, Schmied C, Schiestel T, Oehr C. Smart Membranes auf der Basis von Carbon Nanotubes. Stuttgart; 2008. 23.

-
- [205] Majumder M, Chopra N, Andrews R, Hinds BJ. Nanoscale hydrodynamics: Enhanced flow in carbon nanotubes. *Nature* 2005;438(7064):44.
- [206] Dai K, Shi L, Zhang D, Fang J. NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotube/active carbon combination electrode. *Chem. Eng. Sci.* 2006;61(2):428–33.
- [207] Li H, Zou L. Ion-exchange membrane capacitive deionization: A new strategy for brackish water desalination. *Desalination* 2011;275(1-3):62–6.
- [208] S.T. Mostafavi, M.R. Mehrnia, A.M. Rashidi. Preparation of nanofilter from carbon nanotubes for application in virus removal from water. *Desalination* 2009;238:271–80.
- [209] Majumder M, Ajayan P.M. Carbon Nanotube Membranes: A New Frontier in Membrane Science. In: Drioli E, Giorno L, editors. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*. Amsterdam: Elsevier; 2010, p. 291–310.
- [210] Vermisoglou EC, Pilatos G, Romanos GE, Karanikolos GN, Boukos N, Mertis K et al. Synthesis and characterisation of carbon nanotube modified anodised alumina membranes. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008;110(1):25–36.
- [211] Noble RD. Perspectives on mixed matrix membranes. *J. Membr. Sci.* 2011;378(1-2):393–7.
- [212] Nour M, Berean K, Balendhran S, Ou JZ, Du Plessis J, McSweeney C et al. CNT/PDMS composite membranes for H₂ and CH₄ gas separation. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2013;38(25):10494–501.
- [213] Ge L, Zhu Z, Rudolph V. Enhanced gas permeability by fabricating functionalized multi-walled carbon nanotubes and polyethersulfone nanocomposite membrane. *Sep. Purif. Technol.* 2011;78(1):76–82.
- [214] Serp P, Castillejos E. Catalysis in Carbon Nanotubes. *ChemCatChem* 2010;2(1):41–7.
- [215] Chambers A, Nemes T, Rodriguez NM, Baker, R. Terry K. Catalytic Behavior of Graphite Nanofiber Supported Nickel Particles. 1. Comparison with Other Support Media. *J. Phys. Chem. B* 1998;102(12):2251–8.
- [216] Yoon B, Pan H-B, Wai CM. Relative Catalytic Activities of Carbon Nanotube-Supported Metallic Nanoparticles for Room-Temperature Hydrogenation of Benzene. *J. Phys. Chem. C* 2009;113(4):1520–5.
- [217] Zhang AM, Dong JL, Xu QH, Rhee HK, Li XL. Palladium cluster filled in inner of carbon nanotubes and their catalytic properties in liquid phase benzene hydrogenation. *Catal. Today* 2004;93-95:347–52.

- [218] Liang X-L, Dong X, Lin G-D, Zhang H-B. Carbon nanotube-supported Pd–ZnO catalyst for hydrogenation of CO₂ to methanol. *Appl. Catal. B Environ.* 2009;88(3-4):315–22.
- [219] Bazzazzadegan H, Kazemeini M, Rashidi A. A high performance multi-walled carbon nanotube-supported palladium catalyst in selective hydrogenation of acetylene-ethylene mixtures. *Appl. Catal. A Gen.* 2011;399(1-2):184–90.
- [220] Salman F, Park C, Baker R. Hydrogenation of crotonaldehyde over graphite nanofiber supported nickel. *Catal. Today* 1999;53(3):385–94.
- [221] Dominguez-Dominguez S, Berenguer-Murcia A, Pradhan BK, Linares-Solano A, Cazorla-Amoros D. Semihydrogenation of Phenylacetylene Catalyzed by Palladium Nanoparticles Supported on Carbon Materials. *J. Phys. Chem. C* 2008;112(10):3827–34.
- [222] Cavani F, Trifirò F. Alternative processes for the production of styrene. *Appl. Catal. A Gen.* 1995;133(2):219–39.
- [223] Geisler S. Oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol. Dissertation. Bochum; 2002. 208.
- [224] Vrieland GE, Menon PG. Nature of the catalytically active carbonaceous sites for the oxydehydrogenation of ethylbenzene to styrene A brief review. *Appl. Catal.* 1991;77(1):1–8.
- [225] Schraut A, Emig G, Sockel H-G. Composition and structure of active coke in the oxydehydrogenation of ethylbenzene. *Appl. Catal.* 1987;29(2):311–26.
- [226] Zhao T-J, Sun W-Z, Gu X-Y, Rønning M, Chen D, Dai Y-C et al. Rational design of the carbon nanofiber catalysts for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Appl. Catal. A Gen.* 2003(323):135–46.
- [227] Mestl G, Maksimova NI, Keller N, Roddatis VV, Schlögl R. Carbon Nanofilaments in Heterogeneous Catalysis: An Industrial Application for New Carbon Materials? *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001;40(11):2066–8.
- [228] Qui NV. Carbon Nanotubes: Innovative heterogeneous gas phase catalysts. Dissertation. Jena; 2011. 125.
- [229] Nigrovski B. Oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol im Mikrowellenfeld. Dissertation. Jena; 2008. 125.
- [230] Maximova N. Partialdehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol an Kohlenstoffmaterialien. Dissertation. Berlin; 2002. 121.
- [231] Delgado JJ, Chen X, Tessonnier JP, Schuster ME, Del Rio E, Schlögl R et al. Influence of the microstructure of carbon nanotubes on the oxidative dehydrogenation of

- ethylbenzene to styrene. Carbon for Catal.: CarboCat-III Symposium, Berlin, Germany, 2008 2010;150(1–2):49–54.
- [232] Rinaldi A, Zhang J, Frank B, Su DS, Abd Hamid, Sharifah Bee, Schlögl R. Oxidative purification of carbon nanotubes and its impact on catalytic performance in oxidative dehydrogenation reactions. Chemsuschem 2010;3(2):254–60.
- [233] Sui Z-j, Zhou J-h, Dai Y-C, Yuan W-K. Oxidative dehydrogenation of propane over catalysts based on carbon nanofibers. International Conference on Gas-Fuel 05 2005;106(1–4):90–4.
- [234] Delgado JJ, Su DS, Rebmann G, Keller N, Gajovic A, Schlögl R. Immobilized carbon nanofibers as industrial catalyst for ODH reactions. J. Catal. 2006;244(1):126–9.
- [235] Simon A, Seyring M, Kämnitz S, Richter H, Voigt I, Rettenmayr M et al. Carbon nanotubes and carbon nanofibers fabricated on tubular porous Al₂O₃ substrates. Carbon 2015;90:25–33.
- [236] Ermakova MA, Ermakov DY, Chuvilin AL, Kuvshinov GG. Decomposition of Methane over Iron Catalysts at the Range of Moderate Temperatures: The Influence of Structure of the Catalytic Systems and the Reaction Conditions on the Yield of Carbon and Morphology of Carbon Filaments. J. Catal. 2001;201(2):183–97.
- [237] Gallagher PK, Gross ME. The thermal decomposition of palladium acetate. J. Therm. Anal. 1986(31):1231–41.
- [238] Shaheen, W.M., Hong, K.S. Thermal characterization and physicochemical properties of Fe₂O₃-Mn₂O₃/Al₂O₃ system. Thermochim. Acta 2002(381):153–64.
- [239] Tsierkezos NG, Ritter U, Taha YN, Krischok S, Himmerlich M, Downing C. Properties and electrochemical characteristics of boron-doped multi-walled carbon nanotubes. Chem. Phys. Lett. 2015.
- [240] Bommarius AS, Riebel-Bommarius BR. Biocatalysis: Fundamentals and Applications: Wiley; 2007.
- [241] Oliver Felix-Karl Schlüter. Die Synthese und Charakterisierung von geträgerten Palladiumkatalysatoren durch die chemische Gasphasenabscheidung von metallorganischen Verbindungen im Wirbelschichtreaktor. Dissertation. Bochum. 169.
- [242] Tylkowski B, Tsibranska I. Overview of main techniques used for membrane characterization. J. Chem. Technol. Metall. 2015;50(1):3–12.
- [243] Stephan P, Mayinger F, Schaber K, Stephan K. Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen; Band 1: Einstoffsysteme. 18th ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2009. 1 online resource (Online-Ressource.).

- [244] Schönherr J. Funktionalisierte Carbon Nanotubes zur oxidativen Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen. Diplomarbeit. Jena; 2012. 113.
- [245] Hattori H. Heterogeneous Basic Catalysis. *Chem. Rev.* 1995;95(3):537–58.
- [246] Wang S, Gao D, Zhang C, Zhongshan Y, Peng Z, Shudong W. Low-temperature Catalytic Combustion of Methane over Noble Metal Catalyst. *Progress Chem.* 2008;20(6):789–97.
- [247] Lyubovsky M, Pfefferle L. Methane combustion over the α -alumina supported Pd catalyst: Activity of the mixed Pd/PdO state. *Appl. Catal. A Gen.* 1998;173(1):107–19.
- [248] Wenge L, Deyong G, Xin X. Research Progress of Palladium Catalysts for Methane Combustion. *China Pet. Process Pe.* 2012;13(3):1–9.
- [249] Lee S-Y, Yamada M, Miyake M. Synthesis of carbon nanotubes and carbon nanofilaments over palladium supported catalysts. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2005;6(5):420–6.
- [250] Singh, D. K., Iyer, P. K., Giri, P. K. Diameter dependence of oxidative stability in multiwalled carbon nanotubes: Role of defects and effect of vacuum annealing. *J. Appl. Phys.* 2010(108):84313.
- [251] Antunes E, Lobo A, Corat E, Trava-Airoldi V, Martin A, Veríssimo C. Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation. *Carbon* 2006;44(11):2202–11.
- [252] Batra RC. Wall Thickness and Radial Breathing Modes of SWCNT. *J. Appl. Mech.* 2008(75):61010.
- [253] Dresselhaus M, Dresselhaus G, Saito R, Jorio A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Phys. Rep.* 2005;409(2):47–99.
- [254] Hussain S. Spectroscopic Investigation of Modified Single Wall Carbon Nanotube (SWCNT). *J. Mod. Phys.* 2011;02(06):538–43.
- [255] Saito, R., Fantini, C., Jiang, J. Excitonic States and Resonance Raman Spectroscopy of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Top. Appl. Phys.* 2008(111):251–86.
- [256] Jorio A., Pimenta M.A., Souza Filho A.G., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Characterization CNT samples with resonance Raman scattering. *New J. Phys.* 2003;5(139):139.
- [257] Osswald S, Flahaut E, Ye H, Gogotsi Y. Elimination of D-band in Raman spectra of double-wall carbon nanotubes by oxidation. *Chem. Phys. Lett.* 2005(402):422–7.

-
- [258] Jorio, A, Dresselhaus, M., Saito, R, Dresselhaus, G F. Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the synthesis, structure, properties and applications. 1st ed. Berlin: Springer; 2008. 734.
- [259] Chhowalla M, Teo KBK, Ducati C, Rupesinghe NL, Amaratunga GAJ, Ferrari AC et al. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* 2001;90(10):5308–17.
- [260] Jespersen TS. Raman Scattering in Carbon Nanotubes. Masterarbeit. Copenhagen; 2003. 185.
- [261] Delzeit L, McAninch I, Cruden BA, Hash D, Chen B, Han J et al. Growth of multiwall carbon nanotubes in an inductively coupled plasma reactor. *J. Appl. Phys.* 2002;91(9):6027.
- [262] Vidano R, Fischbach DB. New Lines in the Raman Spectra of Carbons and Graphite. *J. Am. Ceram. Soc.* 1978(61):13–7.
- [263] Afanasyeva NI, Jawhari T, Klimenko I, Zhuravleva TS. Micro-Raman spectroscopy measurements on carbon fibers. *Vib. Spectrosc.* 1996;11(1):79–83.
- [264] Tuinstra F, Koenig JL. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* 1970;53(3):1126–30.
- [265] Wang Y, Serrano S, Santiago-Avilés JJ. Raman characterization of carbon nanofibers prepared using electrospinning. *Synth. Met.* 2003;138(3):423–7.
- [266] Prilutsky S, Zussman E, Cohen Y. The effect of embedded carbon nanotubes on the morphological evolution during the carbonization of poly(acrylonitrile) nanofibers. *Nanotechnol.* 2008;19(16):165603.
- [267] Yao N, Lordi V, Ma, S. X. C., Dujardin E, Krishnan A, Treacy, M. M. J. et al. Structure and Oxidation Patterns of Carbon Nanotubes. *J. Mater. Res.* 1998;13(09):2432–7.
- [268] Thomann AL, Salvétat JP, Breton Y, Andreazza-Vignolle C, Brault P. Thermal stability of metal nanoclusters formed by low-pressure plasma sputtering. *Thin Solid Films* 2003;428(1-2):242–7.
- [269] Shibuta Y, Maruyama S. Molecular dynamics simulation of formation process of single-walled carbon nanotubes by CCVD method. *Chem. Phys. Lett.* 2003;382(3–4):381–6.
- [270] Behr MJ, Gaulding EA, Mkhoyan KA, Aydil ES. Effect of hydrogen on catalyst nanoparticles in carbon nanotube growth. *J. Appl. Phys.* 2010;108(5):53303.

- [271] Kim J. The role of hydrogen in the growth of carbon nanotubes: A study of the catalyst state and morphology. Bachelorarbeit. Lowell; 2006. 52.
- [272] Steiner SA, Baumann TF, Bayer BC, Blume R, Worsley MA, MoberlyChan WJ et al. Nanoscale Zirconia as a Nonmetallic Catalyst for Graphitization of Carbon and Growth of Single- and Multiwall Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 2009;131(34):12144–54.
- [273] Meeyoo V, Lee JH, Trimm DL, Cant NW. Hydrogen sulphide emission control by combined adsorption and catalytic combustion. *Catal. Today* 1998;44(1–4):67–72.
- [274] Yu T-C, Shaw H. The effect of sulfur poisoning on methane oxidation over palladium supported on γ -alumina catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 1998;18(1–2):105–14.
- [275] Singh C, Quested T, Boothroyd CB, Thomas P, Kinloch IA, Abou-Kandil AI et al. Synthesis and Characterization of Carbon Nanofibers Produced by the Floating Catalyst Method. *J. Phys. Chem. B* 2002;106(42):10915–22.
- [276] Kaatz FH, Siegal MP, Overmyer DL, Provencio PP, Jackson JL. Diameter control and emission properties of carbon nanotubes grown using chemical vapor deposition. *Current Trends in Nanotechnologies: From Materials to Systems. Proceedings of Symposium Q, E-MRS Spring Meeting 2002. June 18-21 2002* 2003;23(1–2):141–4.
- [277] Chizari K, Vena A, Laurentius L, Uttandaraman S. The effect of temperature on the morphology and chemical surface properties of nitrogen-doped carbon nanotubes. *Carbon* 2014;68:369–79.
- [278] Chizari K, Uttandaraman S. The effects of catalyst on the morphology and physicochemical properties of nitrogen-doped carbon nanotubes. *Mater. Lett.* 2014;116:289–92.
- [279] Carrado KA, Dutta PK, Auerbach SM. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. New York: M. Dekker; 2003. 1184.
- [280] Qui NV, Scholz P, Keller TF, Pollok K, Ondruschka B. Ozonated Multiwalled Carbon Nanotubes as Highly Active and Selective Catalyst in the Oxidative Dehydrogenation of Ethyl Benzene to Styrene. *Chem. Eng. Technol.* 2013;36(2):300–6.
- [281] Su DS, Maksimova N, Delgado JJ, Keller N, Mestl G, Ledoux MJ et al. Nanocarbons in selective oxidative dehydrogenation reaction. *Catal. Today* 2005;102-103:110–4.
- [282] Seyring M. Beschreibung des für TEM-Analysen benutzten Auswertalgorithmus. Persönliche Mitteilung - Kurzbeschreibung und Bildmaterial. Jena; 2015.

8. Anhang

8.1 Verwendete Methoden zur quantitativen Gasanalytik (FTIR)

Die zur Auswertung der IR-Daten und damit zur Quantifizierung erstellten Methoden sind in nachfolgenden Abbildungen dargestellt. Die Methoden wurden unter Zuhilfenahme eines Gasteilers bei verschiedenen Drücken mit dem Programm Spectrum Quant erstellt. Die Software wurde ebenfalls zur Auswertung der Spektren verwendet. Neben der Kalibrierung sind die Residuen dargestellt.

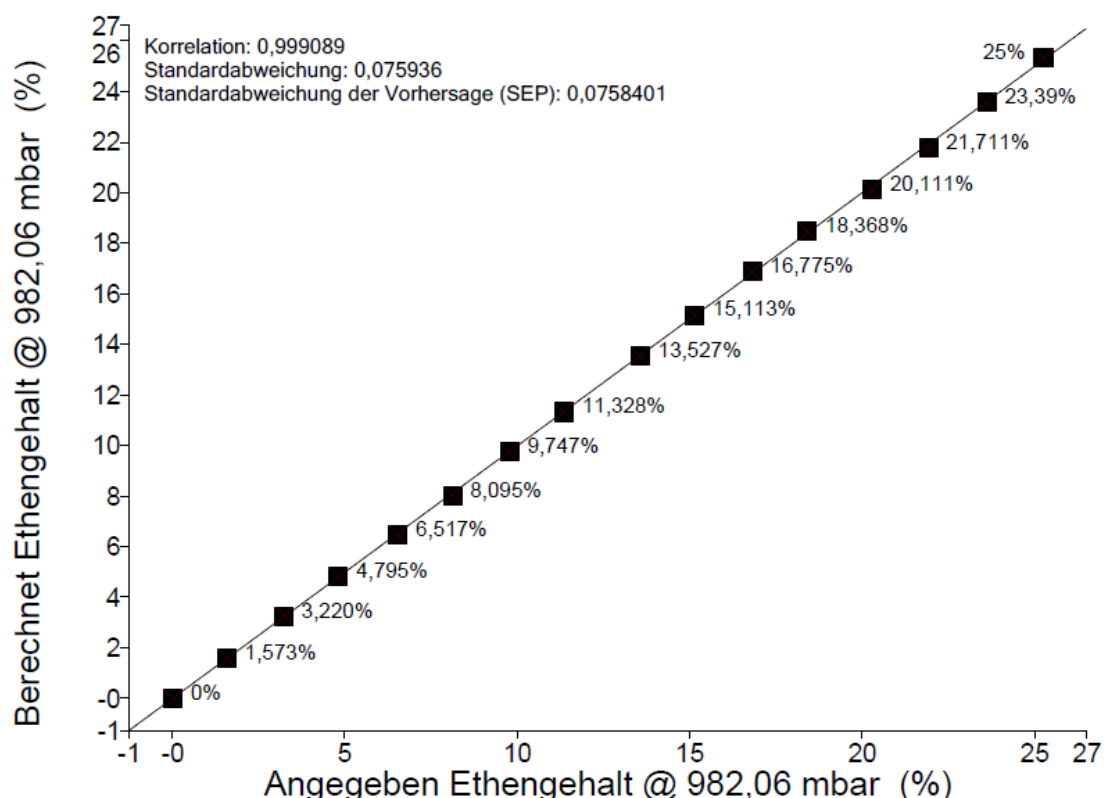


Abb. 83: Erstellte Methode zur Auswertung des Ethengehaltes im Bereich von 0 - 25 %. Der Kalibrierdruck in der Küvette betrug 982,06 mbar.

Die Methode zeigt eine sehr gute Korrelation zwischen angegebenen Ethengehalt und dem berechneten Ethengehalt.

Die Residuen zeigen jedoch einen sinusförmigen Verlauf. Die softwareseitigen Anpassungsmöglichkeiten beschränkten sich auf linearen, kubischen und quadratischen Funktionen. Der sinusförmige Verlauf deutet auf einen fehlenden Sinusanteil im gefitteten Modell hin, der die Korrelation verbessern würde. Dieser Verlauf tritt in vereinzelt Methoden ebenfalls auf.

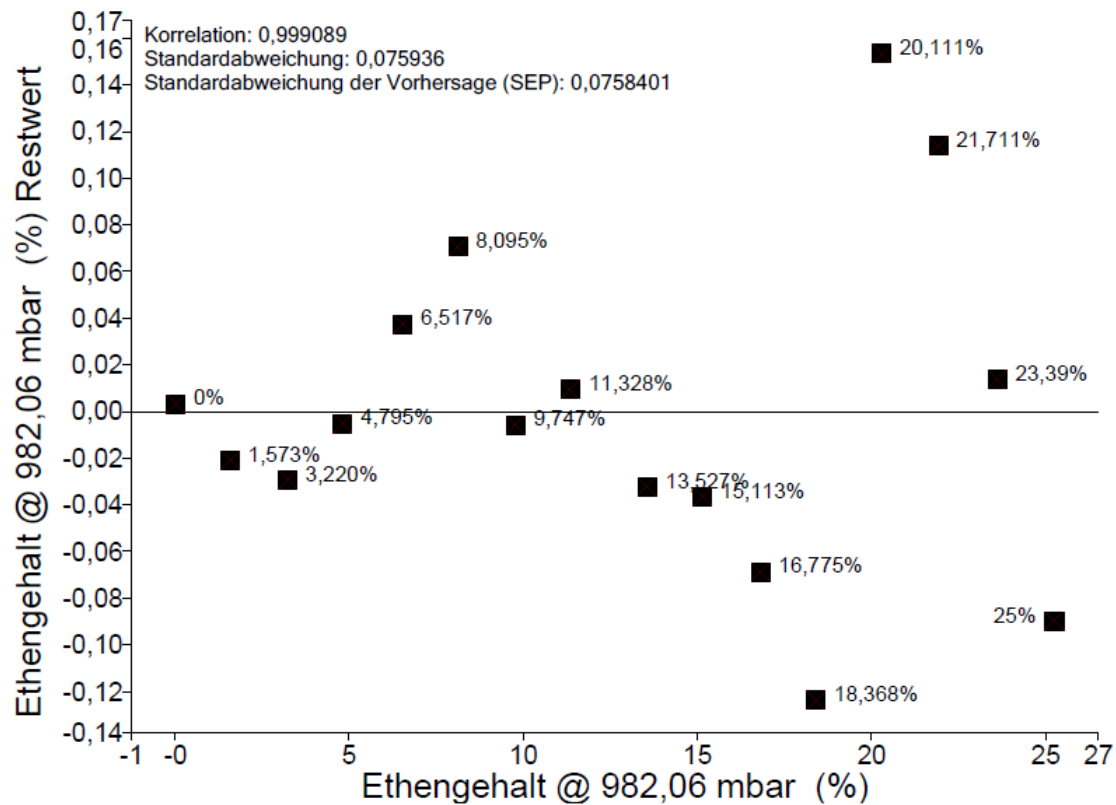


Abb. 84: Darstellung der Residuen der in Abb. 83 gezeigten Methode.

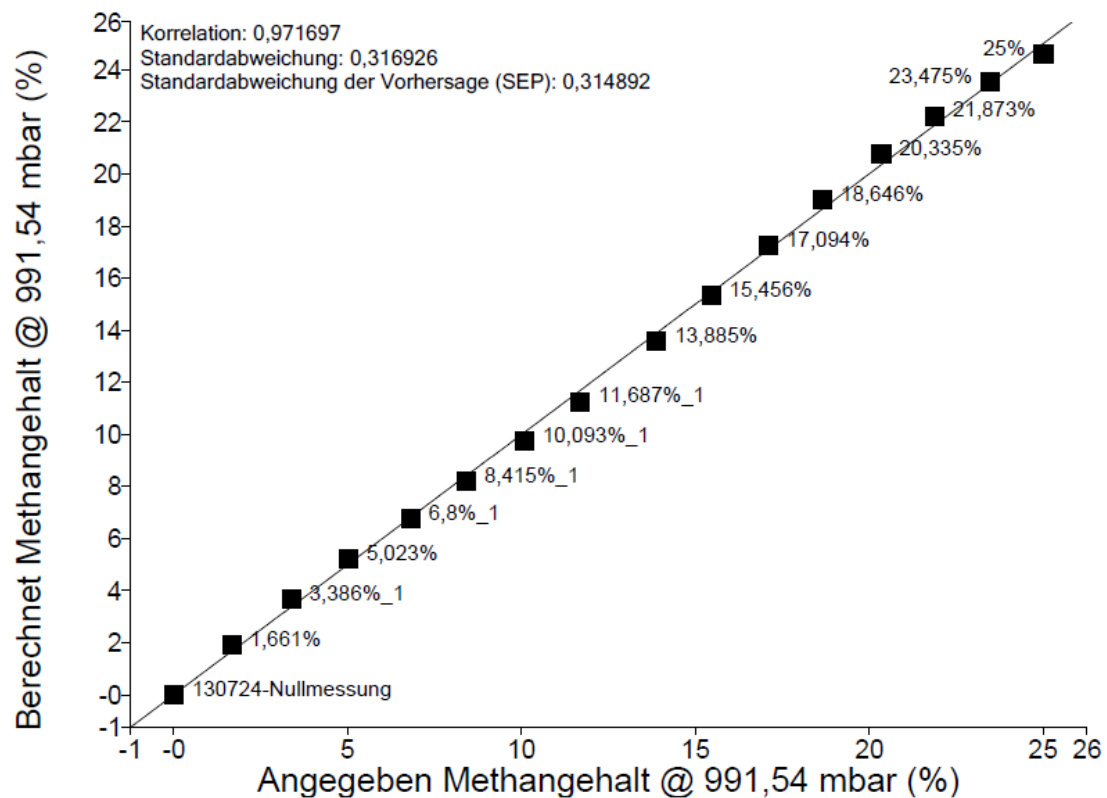


Abb. 85: Erstellte Methode zur Auswertung des Methangehaltes im Bereich von 0 - 25 %. Der Kalibrierdruck in der Küvette betrug 991,54 mbar.

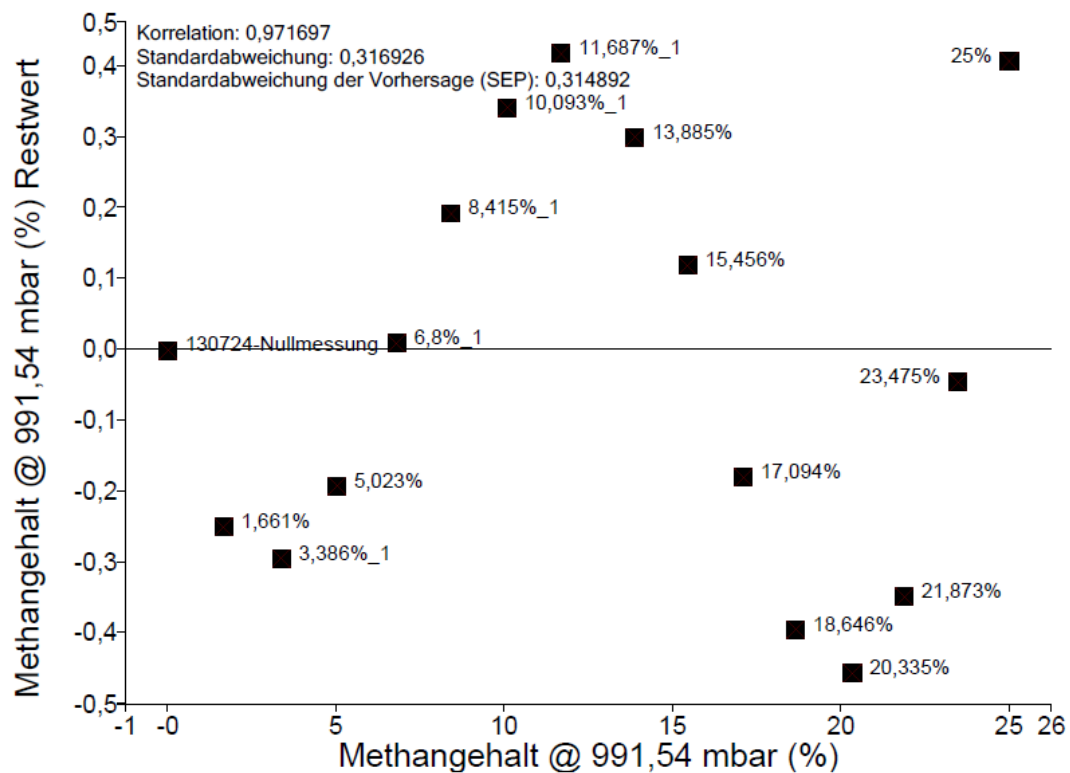


Abb. 86: Darstellung der Residuen der in Abb. 85 gezeigten Methode.

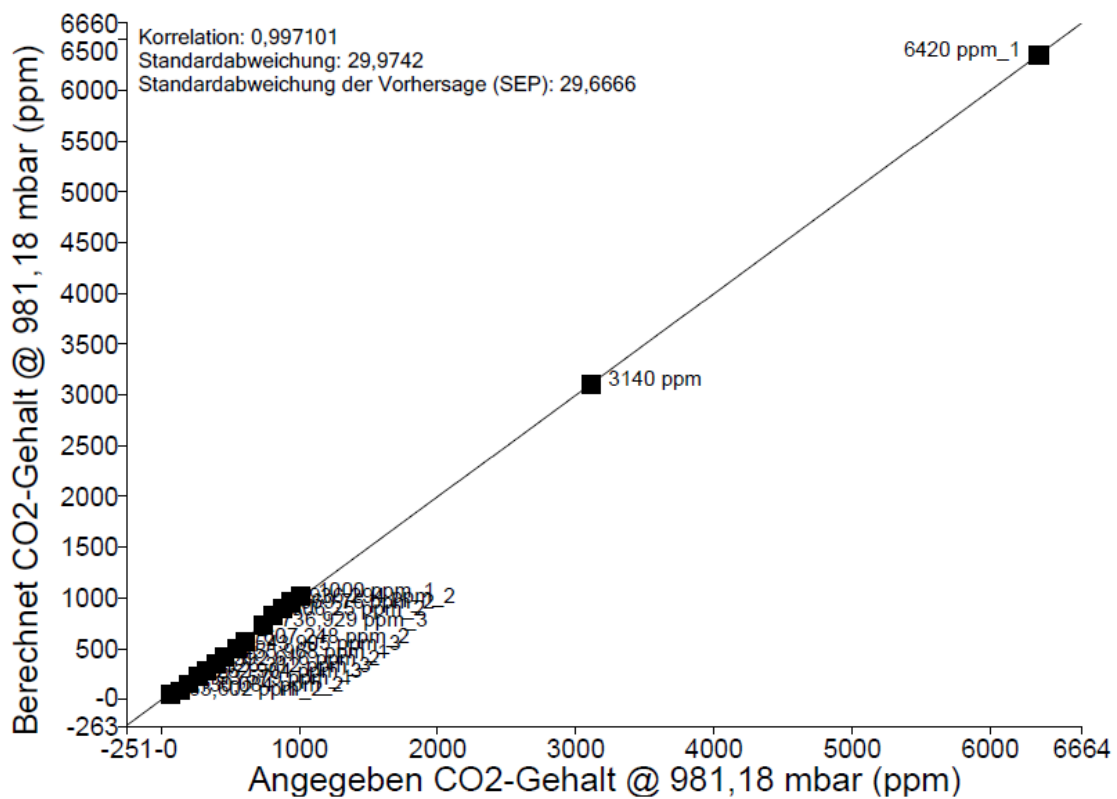


Abb. 87: Erstellte Methode zur Auswertung des Kohlenstoffdioxidgehaltes im Bereich von 0 – 6420 ppm. Die Methode ist im Bereich von 0 – 1000 ppm feiner aufgelöst. Der Kalibrierdruck in der Küvette betrug 981,18 mbar.

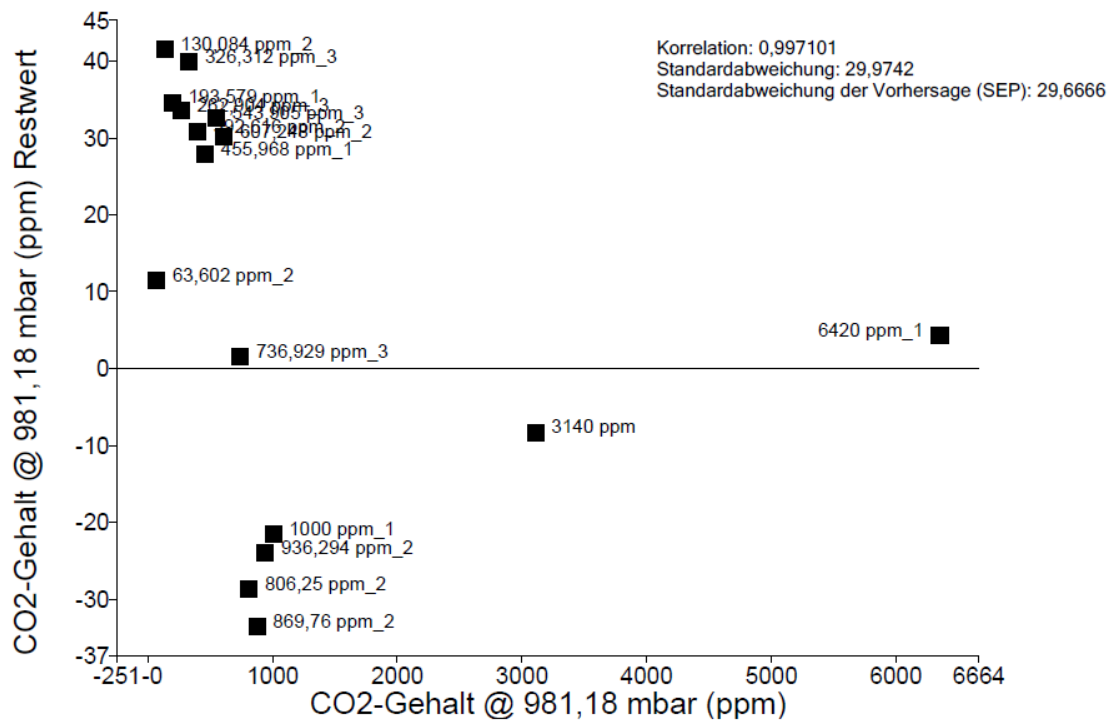


Abb. 88: Darstellung der Residuen der in Abb. 87 gezeigten Methode.

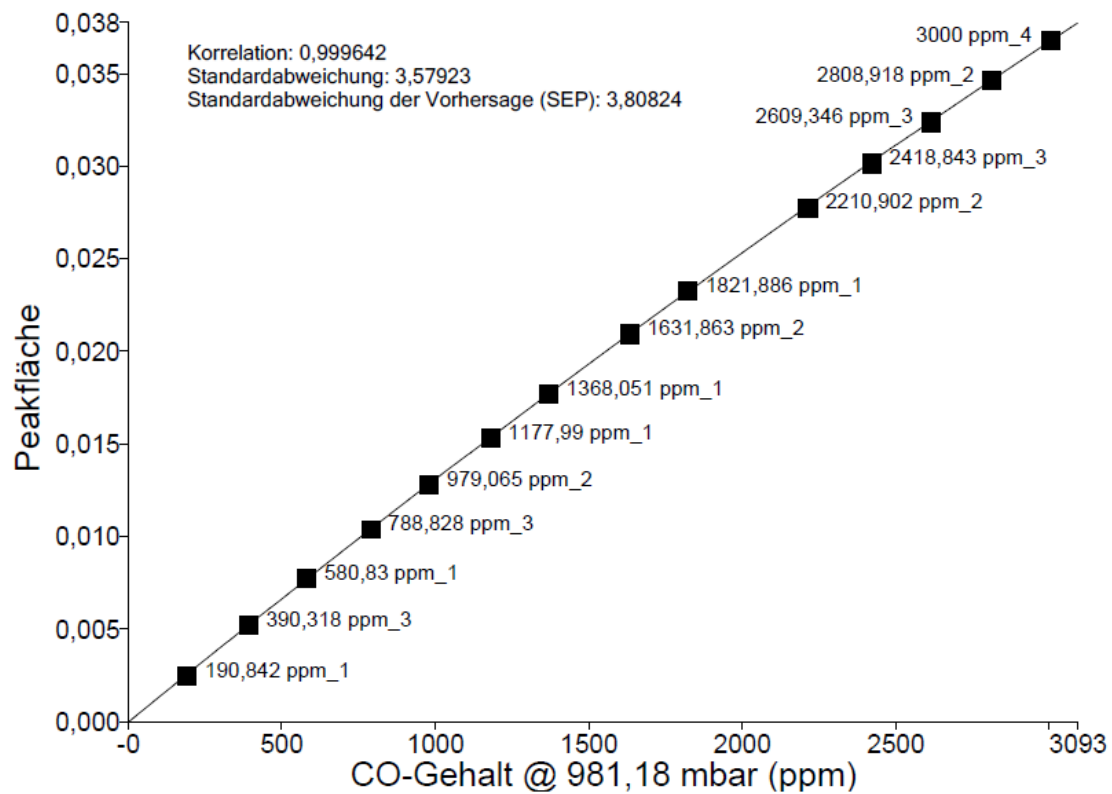


Abb. 89: Erstellte Methode zur Auswertung des Kohlenstoffmonoxidgehaltes im Bereich von 0 - 3000 ppm. Der Kalibrierdruck in der Küvette betrug 981,18 mbar.

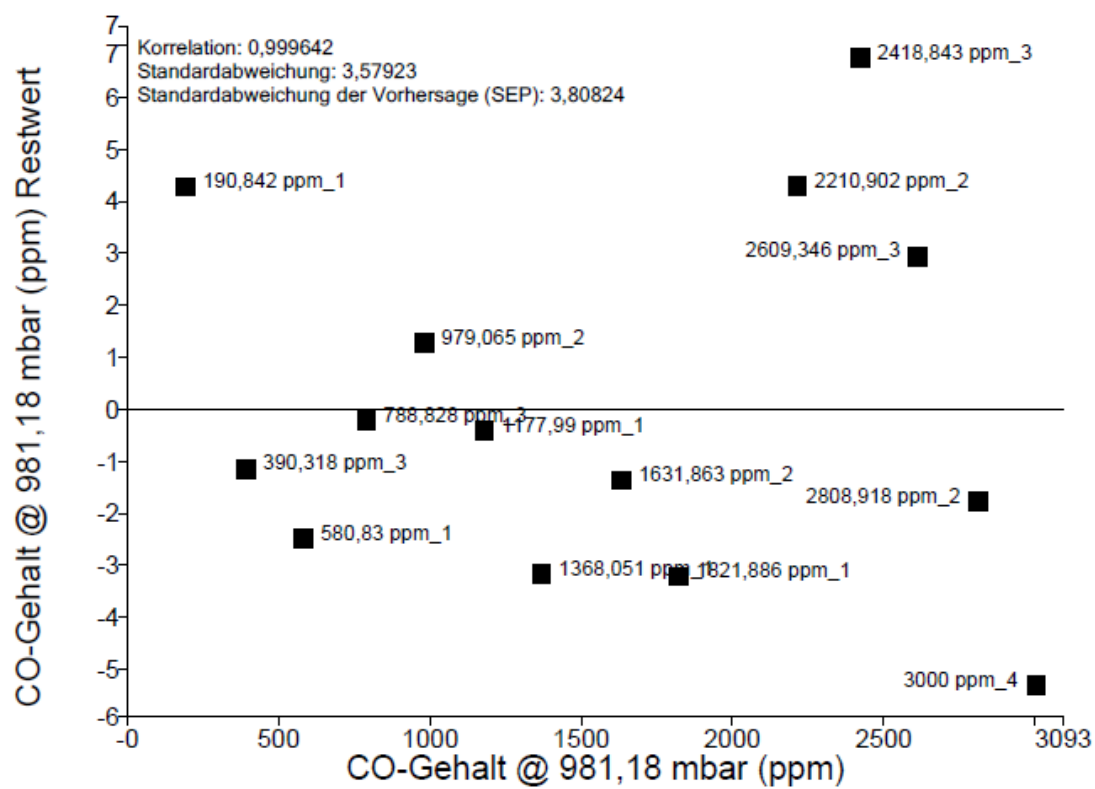


Abb. 90: Darstellung der Residuen der in Abb. 89 gezeigten Methode.

8.2 Experimente ohne Katalysator

Ziel der Experimente ohne Katalysator war die Überprüfung der katalytischen Aktivität der verwendeten Träger. Es wurden jeweils die niedrigste und höchste Synthesetemperatur in Abhängigkeit der verwendeten Kohlenstoffquelle überprüft. Als Träger fanden

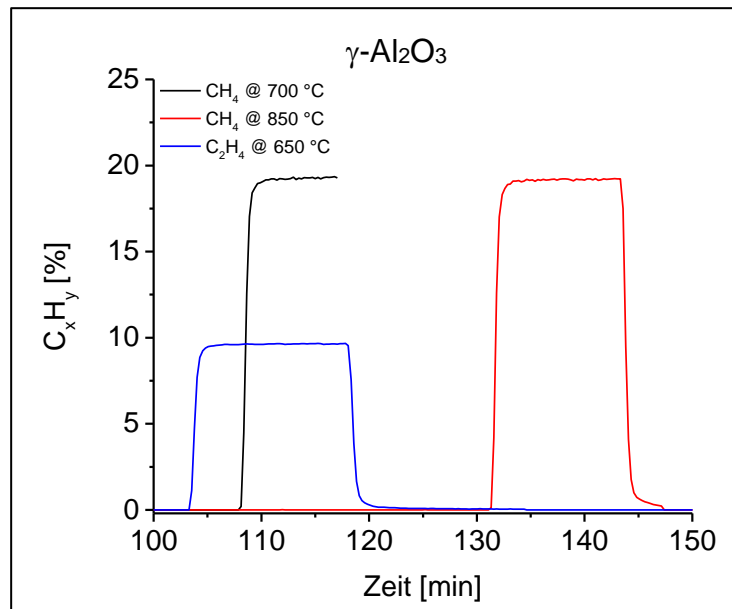


Abb. 91: Leerrohrexperimente an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ unter Verwendung von 20 % CH_4 und 10 % C_2H_4 als Kohlenstoffquelle.

innenbeschichtete Träger mit applizierter $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und ZrO_2 -Schicht Verwendung. Sobald sich die eingestellte Konzentration der Kohlenstoffquelle im Eduktgas einstellte und kein ersichtlicher Umsatz erkennbar war, wurde das Experiment abgebrochen. Im Fall von 800 °C bei Einsatz von Ethylen kam es im Reaktor zu Polymerisationen gefolgt von einem Druckanstieg im System, so dass auf dieses Experiment verzichtet wurde. Es zeigte sich sowohl bei einer Synthesetemperatur von 700 °C als auch bei 850 °C kein ersichtlicher Methan-umsatz. Nach Ende der Experimente wurden die Träger aus dem Reaktor entnommen und glichen visuell ihrem Ausgangszustand. Ethylen zeigte bei 650 °C ebenfalls keinen ersichtlichen Umsatz. Bei Verwendung von ZrO_2 als letzte sich auf dem Träger befindliche Schicht konnten unter gleichen Bedingungen analoge Resultate erzielt werden. Anhand der Leerrohrexperimente konnte nachgewiesen werden, dass weder die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - noch die ZrO_2 -Schicht Einfluss auf die errechneten Prozessparameter haben.

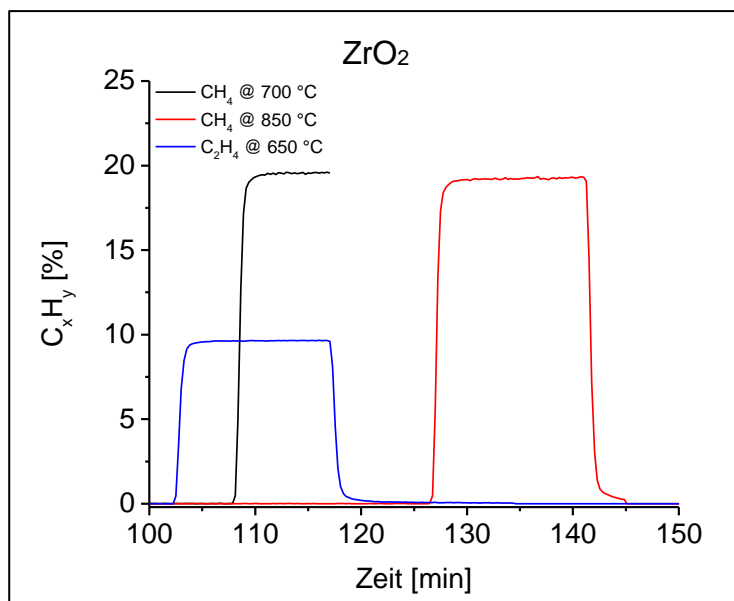


Abb. 92: Leerrohrexperimente an ZrO_2 unter Verwendung von 20 % CH_4 und 10 % C_2H_4 als Kohlenstoffquelle.

8.3 Röntgendiffraktogramme

Für den Nachweis, dass es sich bei dem unter Stickstoffatmosphäre behandelten Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat um Hämatit handelt, wurde entsprechendes Pulver adäquat behandelt und mittels PXRD analysiert. Das Röntgendiffraktogramm zeigt die Fe_2O_3 -Phase ohne erkennbare Fremdphasen.

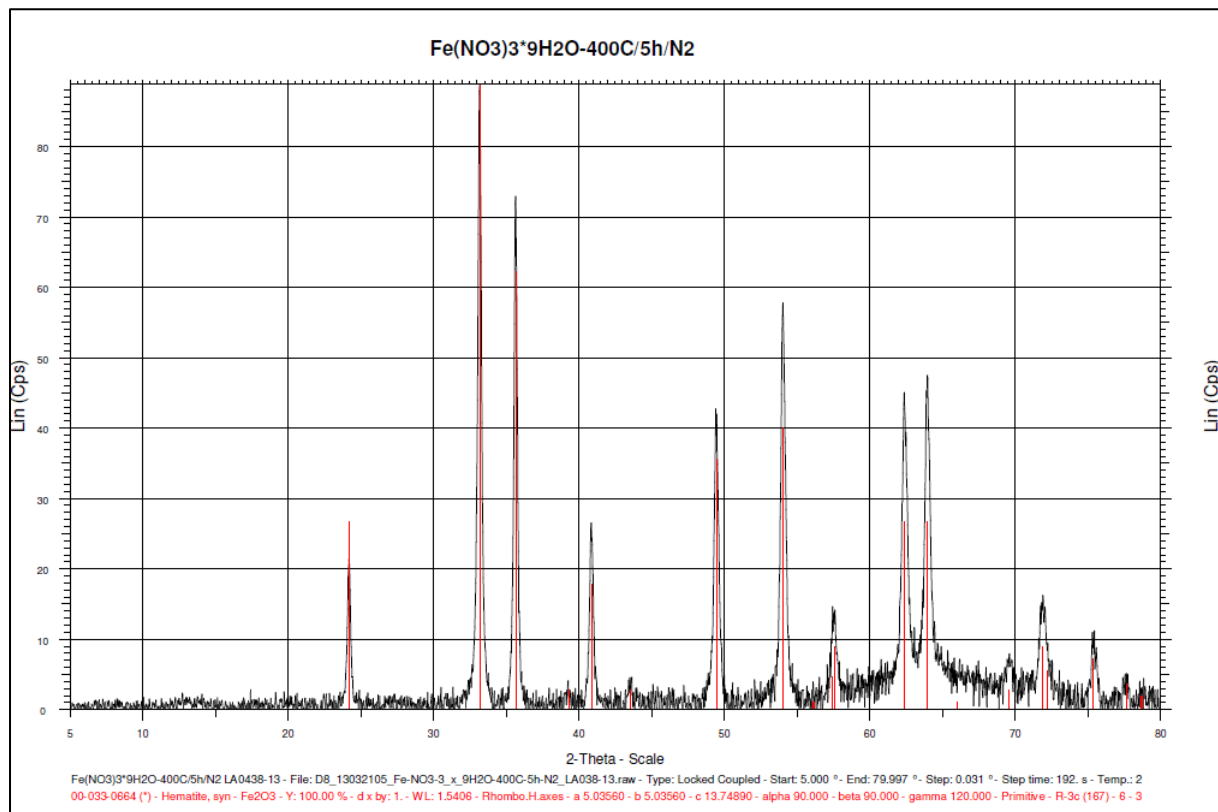


Abb. 93: Röntgendiffraktogramm von unter N_2 -Atmosphäre bei 400 °C für 5 h behandeltem Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat. Die sich bildende Phase ist Fe_2O_3 .

8.4 TEM Auswertealgorithmus

Für die Bestimmung von Netzebenenabstand, Winkel 2ζ und der Welligkeit der Netzebenen in Kohlenstoff-Nanofilamenten wurde an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena am Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe des Otto-Schott-Instituts für Materialforschung ein Algorithmus entwickelt. Die nachstehenden zur Beschreibung verwendeten Grafiken stammen aus [282].

Dabei wird aus dem HRTEM-Bild des Kohlenstoff-Nanofilamentes (**Abb. 94a**), das eindeutig

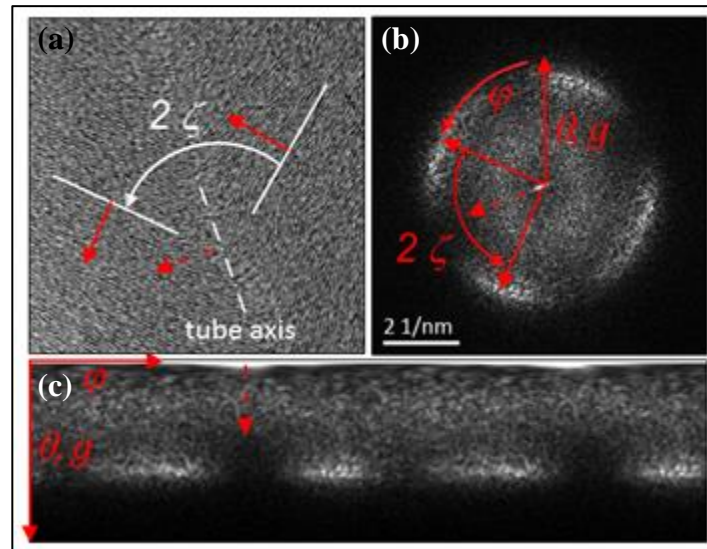


Abb. 94: Schematische Darstellung des Auswertealgorithmus in verschiedenen Schritten. (a) HRTEM-Aufnahme eines Kohlenstoff-Nanofilamentes mit dessen Mikrostruktur, (b) aus der HRTEM-Bild gewonnenes FFT-Diffraktogramm und (c) Azimutale Intensitätsverteilung.

über Netzebenenabstand (d_{hkl}) und Orientierung der Netzebenen zur Röhrenmittelachse (ζ) charakterisiert ist, ein FFT-Diffraktogramm erstellt (**Abb. 94b**). Die Intensitätsmaxima im FFT-Diffraktogramm entsprechen dem mittleren Netzebenenabstand ($g = 1/d_{hkl}$) und geben die Häufigkeitsverteilung der Netzebenenorientierung (ζ) wieder. Damit sind diese Strukturparameter eines KNFs zum einen bedeutend einfacher aus dem FFT-Diffraktogramm zu bestimmen und zum anderen repräsentativ und eindeutig. Ausgehend von dem FFT-Diffraktogramm wird eine azimutale Projektion des Intensitätsprofils erzeugt, bei der die Intensität in Abhängigkeit vom Winkel aufgetragen wird (**Abb. 94c**).

Die sich daraus ergebende Intensitätsverteilung lässt eine mathematische Anpassung der einzelnen Häufigkeitsverteilungen zu, wie in **Abb. 95** dargestellt. Aus den angepassten Gauß-

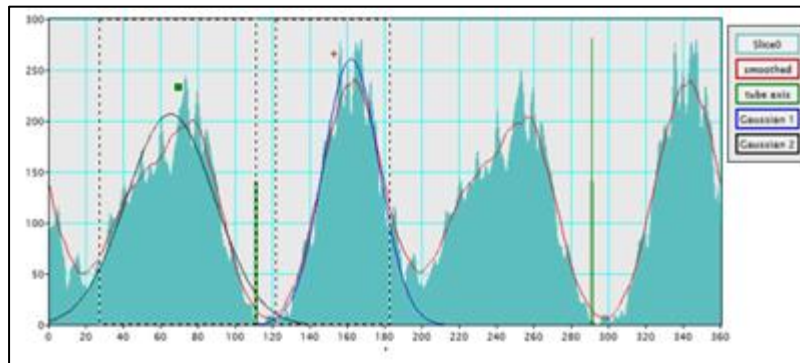


Abb. 95: Intensitätsverteilung und Anpassung der Verteilung mit Gaußfunktionen.

Verteilungen (blau und schwarz in **Abb. 95**) werden die Halbwertsbreiten ermittelt, die mit der Welligkeit der Netzebenen korrelieren. Aufgrund dieser Korrelation wurde die Halbwertsbreite der Funktion als weiterer Strukturparameter für die Charakterisierung der Kohlenstoff-Nanofilamente verwendet.

8.5 Thermische Analysen

Ausgehend von den Ergebnissen der thermischen Analysen der Rohstoffe wurde die Temperatur der thermischen Nachbehandlung angepasst.

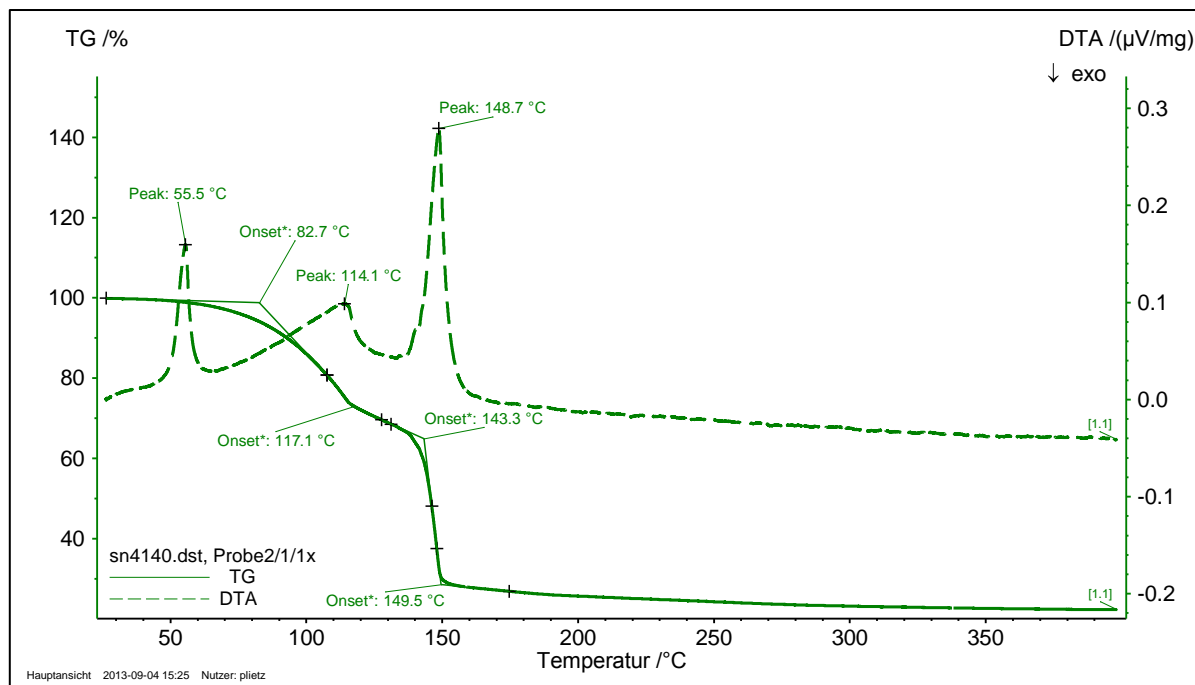


Abb. 96: STA-Untersuchung an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ unter dynamischer Stickstoffatmosphäre. Es zeigte sich eine Massenkonstanz oberhalb 350 °C. Die Aufheizrate betrug 1 K/min.

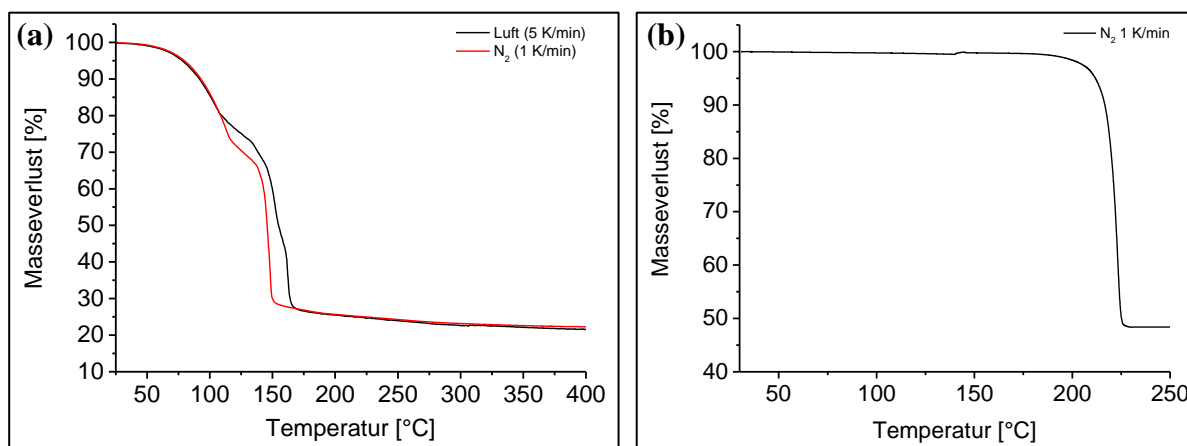


Abb. 97: (a) Vergleich des Masseverlustes von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ gemessen unter Stickstoff (vgl. Abb. 96) und unter Luft. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug unter Luftatmosphäre 5 K/min. (b) Thermische Analyse von Pd(II)-Acetat mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 K/min unter Stickstoffatmosphäre. Die Massenkonstanz ist ab einer Temperatur von 225 °C zu beobachten.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Übersicht ausgewählter Kohlenstoff-Nanomaterialien [40].....	5
Abb. 2: Strukturelle Beschreibung einiger CNF-Typen in Abhängigkeit der Orientierung ihrer Netzebenen zur Röhrenachse: (a) Plateletstruktur, (b) Ribbonstruktur, (c) Herringbone- bzw. Fishbonestruktur. Demgegenüber steht die Struktur von CNTs mit parallel und konzentrisch ausgerichteten Netzebenen: (d) einwandige Röhre und (e) mehrwandige Röhre. (a-c) [8] und (d, e) [45].....	6
Abb. 3: (a) Einzelner 5-7 Defekt und (b) eine 5-7-7-5 Stone-Wales-Konfiguration. Mit Blickrichtung entlang der zig-zag-Kante erklärt sich die Entstehung einer Versetzung durch einen 5-7 Defekt und das Fehlen der weiträumigen Unordnung anhand eines Stone-Wales-Defektes. [62]	7
Abb. 4: Graphenlage mit eingezeichneten Basisvektoren a_1 , a_2 im Ortsraum nach [53]. Ein θ von 30° entspricht der armchair Konfiguration und ein θ von 0° entspricht der zig-zag Konfiguration.	8
Abb. 5: (a) Einheitszelle von Graphit im Ortsraum mit zweiatomiger Basis wobei a_1 und a_2 die Basisvektoren abbilden. (b) 1. Brillouin Zone im reziproken Raum von zweidimensionalen Graphit mit b_1 und b_2 als Basisvektoren und den Hochsymmetriepunkten Γ , K und M. nach [53].....	10
Abb. 6: Schematische Darstellung des Wachstums von Carbon Nanotubes nach dem (a) Tip-Growth Modell und nach (b) Bottom-Growth Modell. [114]	15
Abb. 7: Klassifizierung CNT-basierter Membranen in Anlehnung an [209].	24
Abb. 8: Beispielhafter Aufbau der keramischen Träger (von unten nach oben) nach [235]: Substrat: Al_2O_3 (mittlere Porengröße: $3\ \mu\text{m}$), Schicht I (mittlere Porengröße: $0,8\ \mu\text{m}$), Schicht II (mittlere Porengröße: $0,2\ \mu\text{m}$), Schicht III (mittlere Porengröße: $0,07\ \mu\text{m}$), Schicht IV ist die abschließende Schicht ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).	27
Abb. 9: (a) Berechnete Fe-Konzentration aus der Massendifferenz nach thermischer Behandlung in Stickstoffatmosphäre bei 400°C auf der Innenseite eines EKR mit einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht in Abhängigkeit von der verwendeten Stammlösung. (b) Berechnete Fe-Konzentration auf der Außenseite eines EKR mit einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht unter Stickstoffatmosphäre und im Vergleich in Luftatmosphäre nach thermischer Behandlung bei 400°C	32
Abb. 10: Fließbild der verwendeten CVD-Anlage mit zugehöriger Analytik zur KNF-Synthese auf keramischen Einkanalrohren.....	36

- Abb. 11:** Graphische Darstellung des allgemeinen Versuchsregimes des CVD-Prozesses im System Pd/ γ -Al₂O₃. Die Zieltemperatur variiert im entsprechenden Intervall. 38
- Abb. 12:** Prinzipdarstellung zur Funktionsweise einer Membran im Dead-End-Betrieb (Retentatseite ist verschlossen). 48
- Abb. 13:** FEREM-Aufnahmen (Bruch, Oberfläche) einer γ -Al₂O₃-Schicht (a, b) und einer ZrO₂-Schicht (c, d). 52
- Abb. 14:** Zusammenfassende Darstellung der Stickstoffpermeanzen und Massenbilanzen für (a) γ -Al₂O₃ und (b) ZrO₂ in Abhängigkeit vom Medium und der Behandlungsdauer (0 h, 1 h und 2 h). Die Punkte stellen die jeweilige Entwicklung der Massenbilanz pro Medium dar. Ergänzende Angaben zu den aus Permporosimetriedaten erkenntlichen Defektflüssen sind im Text beschrieben. 53
- Abb. 15:** FEREM-Aufnahme eines typischen Rohrsegmentquerschnittes mit einer γ -Al₂O₃-Schicht (links), anhand von Flächenanalysen ermittelte Palladiumverteilung in Abhängigkeit vom Schichtaufbau am Bruch (rechts). Die Anregungsspannung betrug 15 kV mit einer Integrationszeit von 100 s. Die Nachweisgrenze (NWG) liegt bei 0,4 Ma.-%. 56
- Abb. 16:** Ausgewählte FEREM-Aufnahmen der erhaltenen Kohlenstoffprodukte bei einer Synthesetemperatur von 700 °C, einer Haltezeit von 30 min unter Verwendung von 20 % CH₄ in Abhängigkeit vom verwendeten Lösemittel. Exemplarisch sind Filamente unter Verwendung von (a) Aceton, (b) 1-Methoxy-2-Propanol und (c) Tetrahydrofuran dargestellt. (d) Boxplot der Durchmesservertellungen der bei 700 °C auf γ -Al₂O₃ hergestellten Kohlenstoff-Nanofilamente in Abhängigkeit vom verwendeten Lösemittel. 58
- Abb. 17:** FEREM-Aufnahmen von abgeschiedenen Kohlenstoff-Nanofilamenten auf γ -Al₂O₃ in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung und Atmosphärenzusammensetzung. 60
- Abb. 18:** Zeitaufgelöster Methanumsatz über die Wachstumszeit bei Zieltemperatur von 750 °C für 30 min mit 20 % CH₄. 61
- Abb. 19:** Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse aus Permporosimetrieuntersuchungen: Relativer Stickstofffluss durch den mit einer γ -Al₂O₃-Schicht versehenen Träger in Abhängigkeit vom betrachteten Porengrößenbereich und die Trockengaspermeanz (TGP) in Abhängigkeit von der Vorbehandlung. Permporosimetrie wurde mit Stickstoff und Cyclohexan gemessen. 62

Abb. 20: FEREM-Aufnahmen von Proben mit unterschiedlicher Vorbehandlung bei Zieltemperatur auf einer γ -Al ₂ O ₃ -Schicht.	63
Abb. 21: FEREM-Aufnahmen von Nanoröhren, synthetisiert auf γ -Al ₂ O ₃ bei (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C und (d) 850 °C.	65
Abb. 22: Boxplot der Durchmesser-Verteilung in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur der hergestellten Nanoröhren.	66
Abb. 23: TEM-Aufnahmen der erhaltenen Nanoröhren bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen. (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C und (d) 850 °C. Der weiße Pfeil deutet die MWCNF-Struktur an.	67
Abb. 24: Repräsentative HRTEM-Aufnahmen der Kohlenstoff-Nanofilamenten bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen. (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C, (d) 850 °C. In den Aufnahmen befinden sich die FFT Diffraktogramme mit zugehörigem eingeschlossenem Winkel der Netzebenen (entspricht hier 2ζ). Die Pfeile in (d) zeigen die Reflexe der horizontal verlaufenden Netzebenen. Der Maßstab in (d) ist gleich dem der anderen Bilder, allerdings aufgrund der Sichtbarkeit nicht dargestellt.	68
Abb. 25: Röntgendiffraktogramme des reinen Trägers als Referenzmaterial, des Trägers mit sich darauf befindlichen bei 700 °C und 800 °C synthetisierten Kohlenstoff-Nanofilamenten. Die eingezeichneten grünen Marker repräsentieren charakteristische Reflexe von Nanoröhren. Strukturdaten wurden der ICDD entnommen. Pdf-Card: 00-058-1638.	70
Abb. 26: (a) Ramanspektren ab 1000 cm ⁻¹ mit I _D /I _G -Verhältnis in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur. Die R ² -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 1,69; 1,51; 1,35 und 1,24. (b) RBM-Bereich der Ramanspektren aller vier Proben bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen.	71
Abb. 27: (a) Darstellung des I _D /I _G - und I _{G'} /I _D -Verhältnisses in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur. (b) Verschiebung der D-, G- und G'-Bande in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur.	73
Abb. 28: (a) TG-DTA-Analyse unter Luftatmosphäre der bei unterschiedlicher Synthesetemperatur hergestellten Nanoröhren mit den ermittelten Onset-Temperaturen. (b) Zugehöriger bei der Oxidation auftretender Wärme-Fluss. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug bei allen Proben 5 K/min.	73
Abb. 29: (a) Zeitaufgelöste Messung des CH ₄ -Umsatzes über die konstante Haltezeit, (b) Berechnete Katalysatorleistung (P _{Kat}) in Abhängigkeit von der Haltezeit.	75

- Abb. 30:** FEREM-Aufnahmen hergestellter Kohlenstoff-Nanofilamente auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei einer Synthesetemperatur von 750 °C in Abhängigkeit von der Wachstumszeit mit folgenden Parametern (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 60 min. 77
- Abb. 31:** Ramanspektren von hergestellten Kohlenstoff-Nanofilamenten in Abhängigkeit der Wachstumszeit und die mittels LabView ermittelten I_D/I_G -Verhältnisse. Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 1,96; 0,72; 1,54; 2,02 und 1,22. 78
- Abb. 32:** FEREM-Aufnahmen von hergestellten Kohlenstoff-Nanofilamenten auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit folgenden Katalysatorkonzentrationen: (a) 2,25 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$, (b) 4,50 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$, (c) 6,75 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$, (d) 9,00 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 80
- Abb. 33:** Ramanspektren der hergestellten Kohlenstoff-Nanofilamente in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration und die mittels LabView ermittelten I_D/I_G -Verhältnisse. Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 3,06; 1,51; 2,21 und 2,15. 80
- Abb. 34:** Zeitaufgelöste infrarotspektroskopische Messung des CH_4 -Umsatzes bei konstanter Haltezeit in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration. 81
- Abb. 35:** Abgeschiedene Masse an Kohlenstoff innerhalb einer Versuchsserie auf 10 Proben unter identischen Versuchsbedingungen. Es gilt: $m_{\text{CNF/CNT}} \leq m_{\text{C}}$ 82
- Abb. 36:** (a) Ramanspektren ausgewählter Proben die unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, (b) Zu den Spektren gehörige I_D/I_G - und I_G/I_D -Verhältnisse. Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 2,36; 0,86; 2,72; 1,23 und 2,02. 83
- Abb. 37:** FEREM-Aufnahmen von Kohlenstoff-Nanofilamenten auf ZrO_2 bei unterschiedlichen Synthesebedingungen. Unter Verwendung von Methan wurden Nanoröhren bei (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C und (d) 850 °C hergestellt. Unter Einsatz von Ethylen bei (e) 650 °C, (f) 700 °C, (g), (h) bei 750 °C und (i), (j) bei 800 °C. 85
- Abb. 38:** HRTEM-Aufnahmen der Kohlenstoff-Nanofilamente auf ZrO_2 bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen durch Einsatz von CH_4 als Kohlenstoffquelle. (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C, (d) 850 °C. In den Aufnahmen sind die FFT Diffraktogramme dargestellt, die anhand eines Algorithmus ausgewertet wurden. 87
- Abb. 39:** HRTEM-Aufnahmen der Kohlenstoff-Nanofilamente auf ZrO_2 bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen unter Verwendung von C_2H_4 als Kohlenstoffquelle. (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C, (d) 800 °C. In den Aufnahmen sind die FFT Diffraktogramme dargestellt, die anhand eines Algorithmus ausgewertet wurden. Die weißen Pfeile in (d) weisen auf die im Inneren der Röhren senkrecht zur

- Röhrenmittelachse verlaufenden Netzebenen mit den korrespondierenden Reflexen im FFT-Diffraktogramm hin. 88
- Abb. 40:** Graphische Darstellung zur Charakterisierung der Nanoröhren relevanter Strukturparameter. Erhaltene Strukturdaten für das syntheses temperaturabhängige Wachstum unter Verwendung von CH_4 und C_2H_4 auf ZrO_2 als Trägerschicht. Im Vergleich dazu sind die erhaltenen Werte des Röhrenwachstums unter Verwendung von CH_4 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Trägerschicht dargestellt. 90
- Abb. 41:** (a) Ramanspektren ab 1000 cm^{-1} mit I_D/I_G -Verhältnis in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur für CH_4 . Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 1,87; 1,49; 1,09 und 1,57. (b) Ramanspektren ab 1000 cm^{-1} mit I_D/I_G -Verhältnis in Abhängigkeit der Synthesetemperatur für C_2H_4 . Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 6,24; 5,11; 1,81 und 5,97. 91
- Abb. 42:** TG-Analysen unter Luftatmosphäre der bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen hergestellten Nanotubes mit den ermittelten Onset-Temperaturen für (a) CH_4 und (b) C_2H_4 . Die Aufheizgeschwindigkeit betrug bei allen Proben 5 K/min. 93
- Abb. 43:** (a) Zeitaufgelöste Messung des CH_4 -Umsatzes über die konstante Haltezeit, (b) Zeitaufgelöste Messung des C_2H_4 -Umsatzes bei konstanter Wachstumszeit und der simultan entstehende CH_4 -Gehalt. 94
- Abb. 44:** TEM-Aufnahmen an unterschiedlichen Positionen im Träger. (a) Übersichtsbild an der Grenzfläche zwischen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Nanotube-Region, (b) Vergrößerung des Grenzflächenbereiches im Materialkontrast. Helle Punkte sind Pd-Partikel. (c) Grenzflächenbereiche zwischen der $0,07\text{ }\mu\text{m}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht und der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht bzw. von dieser zur Nanotube-Region. (d) Vergrößerung der Grenzfläche zwischen der $0,07\text{ }\mu\text{m}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht. Elementnachweis erfolgte mittels EDX. ... 97
- Abb. 45:** EDX-Spektren der in **Abb. 44d** verzeichneten Messpositionen. Aufgetragen ist die Signalintensität über der Anregungsenergie. 98
- Abb. 46:** (a) Katalysatorpartikel der am Ende einer Röhre lokalisiert ist mit dem dazugehörigen FFT-Diffraktogramm, (b) Darstellung des EDX-Spektrums des Katalysatorpartikels. 99
- Abb. 47:** TEM-Aufnahmen an einer Lamelle die aus dem Träger präpariert wurde. (a) Übersichtsbild an der Grenzflächen zwischen ZrO_2 und Nanotube-Region und der ZrO_2 -Schicht zur darunter liegenden $0,07\text{ }\mu\text{m}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, (b-e) Elementmapping für die Elemente Al, Zr, O und Pd über das in (a) gezeigte Probensegment, (f) Vergrößerung

eines Bildausschnittes aus (a) mit 2 Flächenscans zur EDX-Analyse, (g) Integrale Intensität der EDX-Spektren von den in (f) eingezeichneten Analysepositionen.	100
Abb. 48: Katalysatorpartikel, der am Ende einer Röhre lokalisiert ist, mit dem dazugehörigen FFT-Diffraktogramm.	101
Abb. 49: Verwendete Silikonstopfen nach Gebrauch mit THF und sich darin befindlichem Pd(II)-Acetat.	102
Abb. 50: Anhand von Flächenanalysen ermittelte Eisenverteilung in Abhängigkeit des Schichtaufbaus am Bruch. Die Anregungsspannung betrug 15 kV mit einer Integrationszeit von 100 s. Die Nachweisgrenze (NWG) liegt bei 0,4 Ma.-%.	105
Abb. 51: FEREM-Aufnahmen der in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur erhaltenen Kohlenstoff-Nanofilamente auf γ -Al ₂ O ₃ mit Fe-Katalysator. (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C und (d) 800 °C.	106
Abb. 52: Boxplot der Durchmesser-Verteilung in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur der hergestellten Nanoröhren.	107
Abb. 53: (a) Ramanspektren der in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur erhaltenen Röhren, (b) Mittels LabView gefittete I _D /I _G - und I _G /I _D -Verhältnisse in Abhängigkeit der Synthesetemperatur. Die R ² -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 1,54; 1,54; 1,24 und 1,52.	107
Abb. 54: EDX-Untersuchungen zur Eisenverteilung in Abhängigkeit des Schichtaufbaus am Bruch der Proben. Die Konzentration an Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O betrug 1,28 g/ 32 ml. Die Anregungsspannung betrug 15 kV mit einer Integrationszeit von 100 s. Die Nachweisgrenze (NWG) liegt bei 0,4 Ma.-%.	109
Abb. 55: FEREM-Aufnahmen der synthetisierten Kohlenstoff-Nanofilamente in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration auf innen- (a-d) und außenbeschichteten (e-h) Trägern mit γ -Al ₂ O ₃ -Schicht und Fe-Katalysator. (a, e) 1,28 g/ 32 ml, (b, f) 2,56 g/ 32 ml, (c, g) 5,12 g/ 32 ml und (d, h) 10,24 g/ 32 ml.	110
Abb. 56: Ausgewählte TEM-Aufnahmen von eisenkatalysierten CNT auf der Innen- als auch Außenseite im Vergleich bei unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen. (a) IB - 1,28 g/ 32 ml, (b) IB - 10,24 g/ 32 ml, (c) AB - 2,56 g/ 32 ml.	111
Abb. 57: Ramanspektren der CNTs abgeschieden auf der (a) Innenseite und (b) Außenseite der Träger in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration. Die R ² -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge für IB 4,80; 1,27; 1,21 und 0,91 und für AB entsprechend 2,60; 1,55; 1,30 und 1,41.	112

- Abb. 58:** Anhand von N_2 -Sorption ermittelte Abhängigkeit des Porenvolumens vom Porendurchmesser. 113
- Abb. 59:** FEREM-Aufnahmen einer ausgewählten Probe mit einer Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat Konzentration von 5,12 g/ 64 g Sol. (a) Übersichtsbild der Oberfläche nach dem CVD-Prozess, (b) Detailliertere Ansicht der mit CNTs belegten Oberfläche..... 114
- Abb. 60:** EDX-Untersuchungen an Bruchflächen der beschichteten Proben. (a) 3 % PVA, $t_{BZ} = 1$ min mit verschiedenen Eisenkonzentrationen, (b) Definierte Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat Konzentration von 7,68 g/ 32 ml mit unterschiedlichen Beschichtungsparametern..... 114
- Abb. 61:** FEREM-Aufnahmen von Oberfläche und Bruch der auf dem Träger (γ - Al_2O_3 -Schicht mit Fe-Katalysator) befindlichen Kohlenstoffprodukte nach dem CVD-Prozess in Abhängigkeit der Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat Konzentration und einer Haltezeit von **45 min**. (a, b) 2,56 g/ 32 ml, (c, d) 7,68 g/ 32 ml und (e, f) 15,36 g/ 32 ml. Die Proben wurden mit einer 3 %igen PVA-Lösung mit einer Beschichtungszeit (t_{BZ}) von 1 min beschichtet. 115
- Abb. 62:** (a) Boxplot der Röhrendurchmesser in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration. Mit steigender Katalysatorkonzentration betragen diese 15,3 nm, 18,1 nm und 17,6 nm. (b) Ramanspektren der Röhren in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration mit zugehörigem I_D/I_G -Verhältnis. Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 3,56; 5,09 und 0,97..... 116
- Abb. 63:** FEREM-Aufnahmen von Oberfläche und Bruch der sich auf dem Träger (γ - Al_2O_3 mit Fe-Katalysator) befindlichen Kohlenstoffprodukte nach dem CVD-Prozess in Abhängigkeit der Beschichtungsparameter und einer Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat Konzentration von 7,68 g/ 32 ml. (a, b) 3 %ige PVA-Lösung, $t_{BZ} = 1$ min, (c, d) 3 %ige PVA-Lösung, $t_{BZ} = 3$ min und (e, f) 6 %ige PVA-Lösung, $t_{BZ} = 1$ min. Die Haltezeit während der Wachstumsphase betrug **15 min**. 117
- Abb. 64:** (a) Boxplot der Durchmesser-Verteilung aus den in **Abb. 63** dargestellten Nanoröhren in Abhängigkeit der Katalysatorpräparation. (b) TEM-Aufnahme zur Darstellung der Mikrostruktur der erhaltenen Röhren am Beispiel von Probe CN0746. 118
- Abb. 65:** Ramanspektren und zugehörige I_D/I_G -Verhältnisse der mit unterschiedlichen Beschichtungsparameter hergestellten MWCNTs. Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 1,95; 0,97 und 3,90..... 119

- Abb. 66:** FEREM-Aufnahmen hergestellter Nanoröhren unter Variation des Ferrocengehalts. (a, b) 1 % Ferrocen in Cyclohexan, (c, d) 2 % Ferrocen in Cyclohexan und (e, f) 3 % Ferrocen in Cyclohexan. 120
- Abb. 67:** (a) Repräsentative HRTEM-Aufnahme einer MWCNT die unter Verwendung von 1 % Ferrocen gelöst in Cyclohexan hergestellt wurde. (b) Ramanspektren der bei unterschiedlichen Ferrocenkonzentrationen hergestellten CNTs. Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 1,52; 2,97 und 8,2. 121
- Abb. 68:** FEREM-Aufnahmen der mit Stickstoff dotierten Röhren. (a) Mit CNTs belegte Trägeroberfläche und (b) CNTs in vergrößerter Ansicht. 122
- Abb. 69:** FEREM-Aufnahmen der mit Bor dotierten Röhren. (a) Mit CNTs belegte Trägeroberfläche und (b) CNTs in vergrößerter Ansicht. 122
- Abb. 70:** Ramanspektren der mit Stickstoff und Bor dotierten Röhren im Vergleich zu undotierten Röhren. Alle CNTs wurden mit 1 % Ferrocen hergestellt. Die R^2 -Werte der Fits betragen in aufsteigender Reihenfolge 1,52; 1,49 und 6,70. 123
- Abb. 71:** (a) Darstellung von Einzelgaspermeanzen verschiedener Gase in Abhängigkeit von ihrem kinetischen Moleküldurchmesser. Die Messung der Gaspermeanzen erfolgte bei Raumtemperatur und bei einer Messtemperatur von 300 °C. Die Probenbezeichnungen sind denen aus Kapitel 5.2.2 analog. (b) Darstellung ausgewählter probenspezifischer Permselektivitäten bei RT und bei 300 °C. 125
- Abb. 72:** (a) Darstellung von Einzelgaspermeanzen verschiedener Gase in Abhängigkeit von ihrem kinetischen Moleküldurchmesser. Die Messung der Gaspermeanzen erfolgte bei Raumtemperatur und bei einer Messtemperatur von 300 °C an von der Synthesetemperatur abhängigen KNFs. (b) Darstellung ausgewählter idealer Permselektivitäten bei RT und bei 300 °C in Abhängigkeit der Synthesetemperatur. .. 126
- Abb. 73:** Beschreibung der aus Permporosimetrieuntersuchungen resultierenden Daten. Darstellung der rel. N_2 -Permeanz in Abhängigkeit vom Porendurchmesser an Proben hergestellt bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen. TGP bezeichnet die Trockengaspermeanz (N_2), DF den Defektfluss und m_C die sich auf dem Träger befindliche Masse an Kohlenstoff. PP wurde mit Cyclohexan und Stickstoff gemessen. 127
- Abb. 74:** Permporosimetrie eines γ - Al_2O_3 -Trägers nach der Herstellung bei 500 °C und im Vergleich bei 700 °C nachgesintert – Doppelbestimmung. PP wurde mit Cyclohexan und Stickstoff gemessen. 128

- Abb. 75:** (a) Darstellung von Einzelgaspermeanzen verschiedener Gase in Abhängigkeit von ihrem kinetischen Moleküldurchmesser. Die Messung der Gaspermeanzen erfolgte bei Raumtemperatur und bei einer Messtemperatur von 300 °C an unterschiedlich stark mit KNFs bewachsenen Trägern. (b) Darstellung ausgewählter Permselektivitäten bei RT und bei 300 °C in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration. 129
- Abb. 76:** Zusammenfassende Darstellung der aus Permporosimetrieuntersuchungen erhaltenen Daten und der abgeschiedenen Masse an Kohlenstoff. Die Membranen wurden mit folgenden Parametern hergestellt: T = 750 °C, t = 5 min, V = 100ml_n/min (10 % C₂H₄, 10 % H₂, 80 % N₂). PP wurde mit Cyclohexan und Stickstoff gemessen.. 130
- Abb. 77:** Permporosimetrieuntersuchungen der (a) verwendeten γ -Al₂O₃-Träger im Ausgangszustand, (b) nach Aufbringen der Katalysatorschicht mit unterschiedlichen Eisengehalten unter Verwendung einer 3 %igen PVA-Lösung und einer Beschichtungszeit von 1 min und (c) nach dem bei 750 °C für 15 min stattfindenden CVD-Prozess abgeschiedenen CNTs. PP wurde mit Cyclohexan und Stickstoff gemessen. 131
- Abb. 78:** Zusammenfassende Darstellung der aus Permporosimetrieuntersuchungen erhaltenen Daten und der abgeschiedenen Masse an Kohlenstoff. Die Membranen wurden mit folgenden Parametern hergestellt: 3 %ige PVA-Lösung, t_{BZ} = 1 min, T = 750 °C, t = 45 min, V = 100ml_n/min (10 % C₂H₄, 10 % H₂, 80 % N₂). PP wurde mit Cyclohexan und Stickstoff gemessen bis auf die Probe mit der Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat Konzentration von 15,36 g/ 32 ml. Diese Probe wurde mit Helium und Cyclohexan vermessen. 132
- Abb. 79:** Darstellung von Einzelgaspermeanzen verschiedener Gase in Abhängigkeit von ihrem kinetischen Moleküldurchmesser. Die Messung der Gaspermeanzen erfolgte bei Raumtemperatur und bei einer Messtemperatur von 300 °C in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration. 133
- Abb. 80:** Darstellung von Einzelgaspermeanzen verschiedener Gase in Abhängigkeit von ihrem kinetischen Moleküldurchmesser. Die Messung der Gaspermeanzen erfolgte bei Raumtemperatur und bei einer Messtemperatur von 300 °C, (a) in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration (b) an dotierten Röhren. 134
- Abb. 81:** Schematische Darstellung möglicher Anströmbedingungen der sich auf der Innenseite der Träger befindlichen KNF-Schicht. (1) Überströmen, (2) Dead-End Betrieb und (3) Reverser Dead-End Betrieb. 137

Abb. 82: Ergebnisse aus der ODEB der einzelnen Proben in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. (a) EB-Umsatz , (b) ST-Ausbeute und (c) ST-Selektivität.	140
Abb. 83: Erstellte Methode zur Auswertung des Ethengehaltes im Bereich von 0 - 25 %. Der Kalibrierdruck in der Küvette betrug 982,06 mbar.	169
Abb. 84: Darstellung der Residuen der in Abb. 83 gezeigten Methode.	170
Abb. 85: Erstellte Methode zur Auswertung des Methangehaltes im Bereich von 0 - 25 %. Der Kalibrierdruck in der Küvette betrug 991,54 mbar.	170
Abb. 86: Darstellung der Residuen der in Abb. 85 gezeigten Methode.	171
Abb. 87: Erstellte Methode zur Auswertung des Kohlenstoffdioxidgehaltes im Bereich von 0 – 6420 ppm. Die Methode ist im Bereich von 0 – 1000 ppm feiner aufgelöst. Der Kalibrierdruck in der Küvette betrug 981,18 mbar.	171
Abb. 88: Darstellung der Residuen der in Abb. 87 gezeigten Methode.	172
Abb. 89: Erstellte Methode zur Auswertung des Kohlenstoffmonoxidgehaltes im Bereich von 0 - 3000 ppm. Der Kalibrierdruck in der Küvette betrug 981,18 mbar.....	172
Abb. 90: Darstellung der Residuen der in Abb. 89 gezeigten Methode.	173
Abb. 91: Leerrohrexperimente an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ unter Verwendung von 20 % CH_4 und 10 % C_2H_4 als Kohlenstoffquelle.....	174
Abb. 92: Leerrohrexperimente an ZrO_2 unter Verwendung von 20 % CH_4 und 10 % C_2H_4 als Kohlenstoffquelle.	175
Abb. 93: Röntgendiffraktogramm von unter N_2 -Atmosphäre bei 400 °C für 5 h behandeltem Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat. Die sich bildende Phase ist Fe_2O_3	176
Abb. 94: Schematische Darstellung des Auswertalgorithmus in verschiedenen Schritten. (a) HRTEM-Aufnahme eines Kohlenstoff-Nanofilamentes mit dessen Mikrostruktur, (b) aus der HRTEM-Bild gewonnenes FFT-Diffraktogramm und (c) Azimutale Intensitätsverteilung.	177
Abb. 95: Intensitätsverteilung und Anpassung der Verteilung mit Gaußfunktionen.	178
Abb. 96: STA-Untersuchung an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ unter dynamischer Stickstoffatmosphäre. Es zeigte sich eine Massenkonstanz oberhalb 350 °C. Die Aufheizrate betrug 1 K/min.	179
Abb. 97: (a) Vergleich des Masseverlustes von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ gemessen unter Stickstoff (vgl. Abb. 96) und unter Luft. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug unter Luftatmosphäre 5 K/min. (b) Thermische Analyse von Pd(II)-Acetat mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 K/min unter Stickstoffatmosphäre. Die Massenkonstanz ist ab einer Temperatur von 225 °C zu beobachten.....	179

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Ausgewählte Eigenschaften von SWCNTs, MWCNTs und CNFs	12
Tab. 2: Einteilung von Porengrößenbereichen anhand des Porendurchmessers [192]	21
Tab. 3: Auswahl von heute sich in Anwendung befindlichen Membranprozessen in Anlehnung an [193].....	22
Tab. 4: Herstellung eisensalzhaltiger Stammlösungen für die Tauchbeschichtung von innen- und außenbeschichteten Trägern bezogen auf 32 ml Lösung	31
Tab. 5: Einwaagen von Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat und die sich daraus ergebenden Feststoffgehalte an Eisen (III)-Oxid.....	33
Tab. 6: Syntheseparameter zur Herstellung von VACNTs auf der Innenseite von γ -Al ₂ O ₃ - Trägern	34
Tab. 7: Übersicht der verwendeten Messparameter des FTIR-Spektrometers.....	38
Tab. 8: Prozessparameter für CVD-Versuche im System Pd/ γ -Al ₂ O ₃ (Innenbeschichtung) .	54
Tab. 9: Abmessungen des verwendeten Flächenscans über den Querschnitt eines Rohrsegmentes zur Bestimmung der Eindringtiefen	55
Tab. 10: Übersicht der Dampfdrücke und der ermittelten Benetzungswinkel der verwendeten Lösemittel.....	56
Tab. 11: Untersuchte Probenvorbehandlungen und entsprechende Atmosphärenzusammensetzung während des CVD-Prozesses.....	60
Tab. 12: Ermittelte infrarotspektroskopische Daten in Abhängigkeit von den in Tab. 11 dargestellten Parametervariationen mit folgenden Restriktionen: $Y_{\text{CNF/CNT}} \leq Y_{\text{C}}$, $S_{\text{CNF/CNT}} \leq S_{\text{C}}$ und $m_{\text{CNF/CNT}} \leq m_{\text{C}}$	60
Tab. 13: Darstellung der Versuchsbedingungen zur Konditionierung des Katalysators unter Stickstoffatmosphäre	63
Tab. 14: Ermittelte infrarotspektroskopische Daten in Abhängigkeit der in Tab. 13 dargestellten Parametervariationen mit folgenden Restriktionen: $Y_{\text{CNF/CNT}} \leq Y_{\text{C}}$, $S_{\text{CNF/CNT}} \leq S_{\text{C}}$ und $m_{\text{CNF/CNT}} \leq m_{\text{C}}$	64
Tab. 15: Aus HRTEM Untersuchungen ermittelte morphologische und kristalline Eigenschaften der CNFs/ CNTs	69
Tab. 16: Ermittelte infrarotspektroskopische Daten mit folgenden Restriktionen: $Y_{\text{CNF/CNT}} \leq Y_{\text{C}}$, $S_{\text{CNF/CNT}} \leq S_{\text{C}}$ und $m_{\text{CNF/CNT}} \leq m_{\text{C}}$ in Abhängigkeit der Synthesetemperatur	76

Tab. 17: Ermittelte infrarotspektroskopische Daten mit folgenden Restriktionen:

$Y_{\text{CNF/CNT}} \leq Y_{\text{C}}$, $S_{\text{CNF/CNT}} \leq S_{\text{C}}$ und $m_{\text{CNF/CNT}} \leq m_{\text{C}}$ in Abhängigkeit der Wachstumszeit . 79

Tab. 18: Ermittelte infrarotspektroskopische Daten mit folgenden Restriktionen:

$Y_{\text{CNF/CNT}} \leq Y_{\text{C}}$, $S_{\text{CNF/CNT}} \leq S_{\text{C}}$ und $m_{\text{CNF/CNT}} \leq m_{\text{C}}$ in Abhängigkeit von der

Katalysatorkonzentration 81

Tab. 19: Versuchparameter für CVD-Versuche im System Pd/ ZrO₂ (Innenbeschichtung) . 84

Tab. 20: Aus den Ramanspektren der bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen und

Kohlenstoffquellen hergestellten Kohlenstoff-Nanofilamenten ermittelte Kristallitgrößen

..... 92

Tab. 21: Ermittelte infrarotspektroskopische Daten mit folgenden Restriktionen:

$Y_{\text{CNF/CNT}} \leq Y_{\text{C}}$, $S_{\text{CNF/CNT}} \leq S_{\text{C}}$ und $m_{\text{CNF/CNT}} \leq m_{\text{C}}$ in Abhängigkeit der

Synthesetemperatur und der Kohlenstoffquelle 95

Tab. 22: Berechnete infrarotspektroskopische Daten in Abhängigkeit von der

Synthesetemperatur 108

Tab. 23: Zusammengefasste Daten zur Charakterisierung der Mikrostruktur der erhaltenen

Nanoröhren..... 112

Tab. 24: Ausgewählte Gase und ihre dazu gehörigen kinetischen Moleküldurchmesser [279]

..... 124

Tab. 25: Ergebnisse zur ODEB mit $V_{\text{ges}} = 0,4 \text{ ln/h}$, $p_{\text{System}} = 1,024 \text{ bar}$, $TS_{\text{ätt}} =$

$38 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und EB : O₂ = 1 : 1,14..... 138

Tab. 26: Übersicht der an Fe-katalysierten CNT erprobten Versuche. Das „+“ stellt die

angewandten Vorbehandlungen dar 139